

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-084573

(43)Date of publication of application : 26.03.1999

(51)Int.CI. G03C 1/498
G03C 1/76

(21)Application number : 09-261016 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 09.09.1997 (72)Inventor : ISHIGAKI KUNIO
NAOI TAKASHI

(54) HEAT DEVELOPABLE IMAGE RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a heat developable image recording material which does not wrinkle at the time of heat development by using a polymer latex as the binders of an image forming layer and a protective layer.

SOLUTION: The heat developable image recording material has an image forming layer contg. an org. silver salt, a reducing agent and a photosensitive silver halide on one side of the substrate and at least one protective layer on the image forming layer and preferably has a back layer on the other side of the substrate. When the image recording material has the back layer, a polymer latex is used as the binder of the back layer. Aqueous coating using a water-base solvent (dispersive medium) is enabled by using the polymer latex and the image recording material becomes advantageous to the environment and cost and does not crease at the time of heat development.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-84573

(43) 公開日 平成11年(1999)3月26日

(51) Int.Cl.⁶
G 0 3 C 1/498
1/76

識別記号
3 5 1

F I
G 0 3 C 1/498
1/76 3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数15 FD (全 49 頁)

(21) 出願番号 特願平9-261016

(22) 出願日 平成9年(1997)9月9日

(71) 出願人 000005201
富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72) 発明者 石垣 邦雄
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内
(72) 発明者 直井 隆
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内
(74) 代理人 弁理士 石井 陽一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 热現像画像記録材料

(57) 【要約】

【課題】 热現像時のシワの発生がなく、さらには热現像の前後で寸法変化を少なくすることが可能な热現像画像記録材料を提供する。

【解決手段】 画像形成層および保護層、ならびにバック層を有するときはバック層のバインダーとしてポリマー・ラテックスを用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも(a)有機銀塩、(b)還元剤および(c)感光性ハロゲン化銀を含む画像形成層と、この画像形成層上に設けられた少なくとも1層の保護層とを有し、前記画像形成層および保護層のバインダーとしてポリマーラテックスが用いられていることを特徴とする熱現像画像記録材料。

【請求項2】 支持体に対して画像形成層と反対側に少なくとも1層のバック層を有し、前記バック層のバインダーとしてポリマーラテックスが用いられている請求項1の熱現像画像記録材料。

【請求項3】 保護層のバインダーとしてアクリル系ラテックス、スチレン系ラテックス、アクリル/スチレン系ラテックス、塩化ビニル系ラテックスおよび塩化ビニリデン系ラテックスから選ばれたポリマーラテックスが用いられる請求項1または2の熱現像画像記録材料。

【請求項4】 保護層のバインダーのガラス転移温度が25°C以上100°C以下である請求項1～3のいずれかの熱現像画像記録材料。

【請求項5】 画像形成層のバインダーとしてスチレン/ブタジエン系ラテックスが用いられる請求項1～4のいずれかの熱現像画像記録材料。

【請求項6】 画像形成層のバインダーのガラス転移温度が-30°C以上40°C以下である請求項1～5のいずれかの熱現像画像記録材料。

【請求項7】 画像形成層のバインダーのゲル分率が30wt%以上90wt%以下である請求項1～6のいずれかの熱現像画像記録材料。

【請求項8】 支持体から最も離れた保護層が平均粒径1～10μmの微粒子を含有する請求項1～7のいずれかの熱現像画像記録材料。

【請求項9】 支持体の画像形成層側の面およびその反対面に設けた下塗り層、ならびに支持体に隣接するバック層のうちの少なくとも1層が金属酸化物を含有する請求項1～8のいずれかの熱現像画像記録材料。

【請求項10】 最外層でないバック層が平均粒径1～10μmの微粒子を含有する請求項2～9のいずれかの熱現像画像記録材料。

【請求項11】 保護層表面のベック平滑度が2000秒以下である請求項1～10のいずれかの熱現像画像記録材料。

【請求項12】 バック層表面のベック平滑度が2000秒以下である請求項2～11のいずれかの熱現像画像記録材料。

【請求項13】 支持体が二軸延伸したポリエチレンである請求項1～12のいずれかの熱現像画像記録材料。

【請求項14】 支持体が、画像形成層および/またはバック層との接着性を向上させる処理を施したのち、130°C以上210°C以下の温度で熱処理を施したもので

ある請求項13の熱現像画像記録材料。

【請求項15】 热処理を施した支持体の120°Cで30秒間加熱したときの熱収縮率が縦(MD)方向で-0.03%以上0.01%以下であって、かつ横(TD)方向で0%以上0.04%以下である請求項14の熱現像画像記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱現像画像記録材料に関するものであり、特に写真製版用に用いられる熱現像画像記録材料に関し、さらに詳しくはスキャナー、イメージセッター用画像記録材料に関し、さらに詳しくは、熱現像でフィルムにシワが発生することなく寸度安定性に優れたカラー写真製版に適する熱現像画像記録材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 写真感光材料の露光方法の一つに、原図を走査し、その画像信号に基づいてハロゲン化銀写真感光材料上に露光を行い、原図の画像に対応するネガ画像もしくはポジ画像を形成するいわゆるスキャナー方式による画像形成方法が知られている。

【0003】 さらにスキャナーからフィルムに出力した後、返し工程を経ずに直接刷版に焼き付けるケースやソフトなビームプロファイルを有するスキャナー光源に対しては超硬調な特性を有するスキャナー感材が求められている。

【0004】 支持体上に感光層を有し、画像露光することで画像形成を行う感光材料は、数多く知られている。それらの中でも、環境保全や画像形成手段が簡易にできるシステムとして、熱現像により画像を形成する技術が挙げられる。

【0005】 近年写真製版分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・スキャナーまたはレーザー・イメージセッターにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮明さを有する黒色画像を形成することができる写真製版用途の感光性熱現像材料に関する技術が必要とされている。これら感光性熱現像材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0006】 热現像により画像を形成する方法は、例えば米国特許第3,152,904号、同3,457,075号、およびD.モーガン(Morgan)とB.シェリー(Shely)による「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシング・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials)Nebblette 第8版、ステージ(Sturge)、V.ウォルワース(Walworth)、A.シェップ(Shepp)編集、第2頁、1969年)に記載されている。このような感光材料

は、還元可能な非感光性の銀源（例えば有機銀塩）、触媒活性量の光触媒（例えばハロゲン化銀）、および銀の還元剤を通常有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。感光材料は常温で安定であるが、露光後高温（例えば80°C以上）に加熱した場合に、還元可能な銀源（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の還元可能な銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。

【0007】従来からこのタイプの熱現像感材は知られているが、これらの感材の多くはトルエン、メチルエチルケトン（M E K）、メタノールなどの有機溶剤を溶媒とする塗布液を塗布することにより感光層を形成している。有機溶媒を溶媒として用いることは、製造工程での人体への悪影響だけでなく溶剤の回収そのためコスト上も不利である。

【0008】そこで、このような心配のない水溶媒の塗布液を用いて感光層（以降「水系感光層」ともいう。）を形成する方法が考えられている。例えば特開昭49-52626号、特開昭53-116144号などにはゼラチンをバインダーとする例が記載されている。また特開昭50-151138号にはポリビニルアルコールをバインダーとする例が記載されている。

【0009】さらに特開昭60-61747号にはゼラチンとポリビニルアルコールを併用した例が記載されている。これ以外の例として特開昭58-28737号には水溶性ポリビニルアセタールをバインダーとする感光層の例が記載されている。

【0010】確かにこのようなバインダーを用いると水溶媒の塗布液を用いて感光層を形成することができて環境面、コスト面のメリットは大きい。

【0011】しかしながら、ゼラチン、ポリビニルアルコール、水溶性ポリアセタールなどのポリマーをバインダーとして用いると、熱現像時にバインダーの脱水収縮と熱膨張が同時に起こり、支持体の熱膨張挙動と異なるために、フィルムにシワが発生し、重ね合わせて使用するカラー印刷には不適切なフィルムしか得られない。

【0012】そこで、環境面、コスト面で優れた水系感光材料で、塗布面質がよく、現像時にシワの発生がなく、寸度安定性に優れた熱現像感光材料を提供する技術が望まれていた。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の解決しようとする課題は、第一に、写真製版用、特にスキャナー、イメージセッター用として、熱現像時にシワの発生がない熱現像画像記録材料を提供することであり、第二に、これに加えて熱現像の前後で寸法変化の少ない熱現像画像記録材料を提供することである。第三に、さら

にこれらに加え、写真性に優れた画像を与える熱現像画像記録材料を提供することであり、第四に、さらにこれらに加え、さらに膜強度が十分で、接着故障のない熱現像画像記録材料を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】この課題は、下記手段によって達成された。

(1) 支持体上に少なくとも(a)有機銀塩、(b)還元剤および(c)感光性ハロゲン化銀を含む画像形成層と、この画像形成層上に設けられた少なくとも1層の保護層とを有し、前記画像形成層および保護層のバインダーとしてポリマーラテックスが用いられていることを特徴とする熱現像画像記録材料。

(2) 支持体に対して画像形成層と反対側に少なくとも1層のバック層を有し、前記バック層のバインダーとしてポリマーラテックスが用いられている上記(1)の熱現像画像記録材料。

(3) 保護層のバインダーとしてアクリル系ラテックス、スチレン系ラテックス、アクリル/スチレン系ラテックス、塩化ビニル系ラテックスおよび塩化ビニリデン系ラテックスから選ばれたポリマーラテックスが用いられる上記(1)または(2)の熱現像画像記録材料。

(4) 保護層のバインダーのガラス転移温度が25°C以上100°C以下である上記(1)～(3)のいずれかの熱現像画像記録材料。

(5) 画像形成層のバインダーとしてスチレン/ブタジエン系ラテックスが用いられる上記(1)～(4)のいずれかの熱現像画像記録材料。

(6) 画像形成層のバインダーのガラス転移温度が30°C以上40°C以下である上記(1)～(5)のいずれかの熱現像画像記録材料。

(7) 画像形成層のバインダーのゲル分率が30wt%以上90wt%以下である上記(1)～(6)のいずれかの熱現像画像記録材料。

(8) 支持体から最も離れた保護層が平均粒径1～10μmの微粒子を含有する上記(1)～(7)のいずれかの熱現像画像記録材料。

(9) 支持体の画像形成層側の面およびその反対面に設けた下塗り層、ならびに支持体に隣接するバック層のうちの少なくとも1層が金属酸化物を含有する上記(1)～(8)のいずれかの熱現像画像記録材料。

【0015】(10) 最外層でないバック層が平均粒径1～10μmの微粒子を含有する上記(2)～(9)のいずれかの熱現像画像記録材料。

(11) 保護層表面のベック平滑度が2000秒以下である上記(1)～(10)のいずれかの熱現像画像記録材料。

(12) バック層表面のベック平滑度が2000秒以下である上記(2)～(11)のいずれかの熱現像画像記録材料。

(13) 支持体が二軸延伸したポリエステルである上記(1)～(12)のいずれかの熱現像画像記録材料。

(14) 支持体が、画像形成層および／またはバック層との接着性を向上させる処理を施したのち、130℃以上210℃以下の温度で熱処理を施したものである上記(13)の熱現像画像記録材料。

(15) 热処理を施した支持体の120℃で30秒間加熱したときの熱収縮率が縦(MD)方向で-0.03%以上0.01%以下であって、かつ横(TD)方向で0%以上0.04%以下である上記(14)の熱現像画像記録材料。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の熱現像画像記録材料は、支持体上に、有機銀塩、還元剤および感光性ハロゲン化銀を含む画像形成層を有し、画像形成層上には少なくとも1層の保護層が設けられている。また、本発明の熱現像画像記録材料は支持体に対して画像形成層と反対側(バック面)に少なくとも1層のバック層を有することが好ましく、画像形成層、保護層、そしてバック層を有するときはバック層のバインダーとしてポリマーラテックスが用いられる。これらの層にポリマーラテックスを用いることによって、水を主成分とする溶媒(分散媒)を用いた水系塗布が可能になり、環境面、コスト面で有利になるとともに、熱現像時にシワの発生がない熱現像画像記録材料が得られる。また、所定の熱処理をした支持体を使用することにより、熱現像の前後で寸法変化の少ない熱現像画像記録材料が得られる。

【0017】本発明のバインダーに用いるポリマーラテックスは水不溶な疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。なお本発明のポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稻垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聰一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」などに記載されている。分散粒子の平均粒径は1～50000nm、より好ましくは5～1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【0018】本発明のポリマーラテックスとしては通常の均一構造のポリマーラテックス以外、いわゆるコア／シェル型のラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。

【0019】本発明のバインダーに用いるポリマーラテ

ックスのポリマーのガラス転移温度(T_g)は保護層、バック層と画像形成層とでは好ましい温度範囲が異なる。保護層、バック層は種々の機器と接触するために膜強度、接着故障防止の観点から25℃～100℃のガラス転移温度が特に好ましく、画像形成層は熱現像時に写真有用素材の拡散を促し、高Dmax、低カブリなど良好な写真性を得るために-30℃～40℃のガラス転移温度が好ましく、特に好ましくはガラス転移温度が0℃～40℃である。また、画像形成層に用いるポリマーラテックスのポリマーのゲル分率は、同様の理由で30wt%～90wt%であることが好ましい。この場合のゲル分率は、ポリマーラテックスを用いて乾燥温度70℃で造膜した膜サンプルを25℃のテトラヒドロフラン(THF)に24時間浸漬し、不溶解物を定量し、下記式に従って求めたものである。

【0020】ゲル分率(wt%) = [不溶解物の重量(g) / ポリマーラテックスを用いた膜の重量(g)] × 100

【0021】本発明のポリマーラテックスの最低造膜温度(MFT)は-30℃～90℃、より好ましくは0℃～70℃程度が好ましい。最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は一時可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物(通常有機溶剤)で、例えば前述の「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」に記載されている。

【0022】本発明のポリマーラテックスに用いられるポリマー種としてはアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体などがある。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでも、また架橋されたポリマーでも良い。またポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでも良いし、二種以上のモノマーが重合したコポリマーでも良い。コポリマーの場合はランダムコポリマーでもブロックコポリマーでも良い。ポリマーの分子量は重量平均分子量で5000～1000000、好ましくは10000～100000程度が好ましい。分子量が小さすぎるものはバインダーとしての力学強度が不十分であり、大きすぎるものは造膜性が悪く好ましくない。

【0023】本発明の熱現像画像記録材料のバインダーとして用いられるポリマーラテックスの具体例としては以下のようなものがある。メチルメタクリレート／エチルメタクリレート／メタクリル酸コポリマー、メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／スチレン／アクリル酸コポリマー、スチレン／ブタジエン／アクリル酸コポリマー、スチレン／ブタジエン／ジビニルベンゼン／メタクリル酸コポリマー、メチルメタクリレート／塩化ビニル

／アクリル酸コポリマー、塩化ビニリデン／エチルアクリレート／アクリロニトリル／メタクリル酸コポリマーなど。またこのようなポリマーは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。例えばアクリル樹脂の例として、セビアンA-4635、46583、4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、N pol Lx811、814、821、820、857、857x2(以上日本ゼオン(株)製)、VNCORT R3340、R3360、R3370、4280、2830、2210(以上大日本インキ化学(株)製)、ジュリマーET-410、530、SEK101-SEK301、FC30、FC35(以上日本純薬(株)製)、ポリゾールF410、AM200、AP50(以上昭和高分子(株)製)など、ポリエステル樹脂としては、FINETEX ES650、611、675、850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD size、WS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリウレタン樹脂としてはHYDRAN AP10、20、30、40、VNCIC 1320NS(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム系樹脂としてはLACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C、LQ 618-1(以上大日本インキ化学(株)製)、N pol Lx416、410、430、435、2507(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニル樹脂としてはN pol CB51、CS76(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニリデン樹脂としてはL502、L513(以上旭化成工業(株)製)、アロンD7020、D5040、D5071(以上東亜合成(株)製)など、オレフィン樹脂としてはケミパールS120、SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げることができる。これらポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて二種以上ブレンドして用いても良い。

【0024】これらポリマーラテックスのうち保護層用のバインダーとしてはアクリル系、スチレン系、アクリル／スチレン系、塩化ビニル系、塩化ビニリデン系のポリマーラテックスが好ましく用いられ、具体的にはアクリル樹脂系のVNCORT R3370、4280、N pol Lx857、メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／スチレン／アクリル酸コポリマー、塩化ビニル樹脂のN pol CS76、塩化ビニリデン樹脂のアロンD5071が好ましく用いられる。

【0025】また画像形成層用のバインダーとしてはスチレン／ブタジエン系のポリマーラテックスが好ましく用いられ、具体的にはゴム系樹脂のLACSTAR3307B、N pol Lx430、435が好ましく用いられる。

【0026】バック層用のバインダーとしては、アクリル系、オレフィン系、塩化ビニリデン系のポリマーラテックスが用いられ、具体的にはアクリル樹脂系のジュリマーET-410、セビアンA-4635、ポリゾールF410など、オレフィン樹脂系のケミパールS120、塩化ビニリデン系のL502、アロンD7020などが好ましい。

【0027】本発明のバインダーには必要に応じて全バインダーの20wt%以下の範囲でポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピル

メチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これら親水性ポリマーの添加量は保護層、画像形成層の全バインダーの10wt%以下が好ましい。

【0028】本発明の写真構成層は水系の塗布液を塗布後乾燥して調整することが好ましい。ただし、ここで言う「水系」とは塗布液の溶媒(分散媒)の60wt%以上が水であることをいう。塗布液の水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチル、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、オキシエチルフェニルエーテルなどの水混和性の有機溶媒を用いることができる。

【0029】本発明の保護層用の全バインダー量は0.2～5.0g/m²、より好ましくは0.5～3.0g/m²の範囲が好ましい。

【0030】本発明の画像形成層用の全バインダー量は0.2～3.0g/m²、より好ましくは1.0～1.5g/m²の範囲が好ましい。

【0031】本発明のバック層用の全バインダー量は0.01～3g/m²、より好ましくは0.05～1.5g/m²の範囲が好ましい。

【0032】それぞれの層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0033】これらの各層は、2層以上設けられる場合がある。画像形成層が2層以上である場合は、すべての層のバインダーとしてポリマーラテックスを用いることが好ましい。また、保護層は画像形成層上に設けられる層であり2層以上存在する場合もあるが、少なくとも1層、特に最外層の保護層にポリマーラテックスが用いられることが好ましい。また、バック層は支持体のバック面の下塗り層の上部に設けられる層であり2層以上存在する場合もあるが、少なくとも1層、特に最外層のバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。

【0034】本発明の熱現像画像記録材料には、種々の支持体を用いることができる。典型的な支持体は、ポリエチレンテレフタート、ポリエチレンナフタート、などのポリエステル、硝酸セルロース、セルロースエステル、ポリビニルアセタール、ポリカーボネートなどを含む。このうち二軸延伸したポリエステル、特にポリエチレンテレフタート(PET)は強度、寸法安定性、耐薬品性などの点から好ましい。支持体の厚みは下塗り層を除いたベース厚みで90～180μmであることが好ましい。

【0035】本発明の熱現像画像記録材料に用いる支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像中に発生する熱収縮歪みを無くすために、130～210℃の温度範囲で熱処理を施したポリエス

テル、特にポリエチレンテレフタートが好ましく用い

られる。このような熱緩和処理は温度範囲内の一定温度で実施してもよく、昇温しながら実施してもよい。

【0036】支持体の熱処理はロール状で実施してもよく、ウエップ状で搬送しながら実施してもよい。ウエップ状で搬送しながら実施する場合、熱処理時の支持体の搬送張力を 7 kg/cm^2 以下、特に $4 \sim 2 \text{ kg/cm}^2$ 以下にすることが好ましい。このときの搬送張力の下限には特に制限はないが 0.5 kg/cm^2 程度である。

【0037】このような熱処理は、支持体に対する画像形成層やバック層の接着性を向上させるための処理、例えば下塗り層の設層等を施した後に行なうことが好ましい。

【0038】このような熱処理後における支持体の 120°C 30秒加熱による熱収縮率は縦方向 (MD) が $-0.03\% \sim +0.01\%$ 、横方向 (TD) が $0 \sim 0.4\%$ であることが好ましい。

【0039】支持体は必要に応じて SBR、塩化ビニリデン、ポリエステル、ゼラチン等をバインダーとする下塗り層を塗布してもよい。下塗り層は多層構成としてもよく、また支持体に対して片面または両面に設けてもよく、これら下塗り層の少なくとも一層を導電層とすることができる。下塗り層の一般的な厚みは $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ であってよく、導電層とするときの厚みは $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.03 \sim 0.8 \mu\text{m}$ である。

【0040】本発明の熱現像画像記録材料の支持体に隣接するバック層、または下塗り層中には、ゴミ付着を減少させるために金属酸化物が含有されていることが好ましく、バック層および下塗り層（支持体の両面に設けられるもの）のうちの少なくとも1層を導電層とすることが好ましい。ただし、導電層は最外層のバック層でない方が好ましい。

【0041】ここで、用いられる金属酸化物は特開昭61-0722号、英國特許第1,330,356号、米国特許第4,335,201号、同4,347,308号、英國特許第1,417,915号、特開昭55-149938号、同58-196544号、英國特許第1,439,402号などに記載されている。

-20033号、同56-82504号公報に記載されているものが特に好ましい。

【0042】本発明の導電性金属酸化物の使用量は、画像記録材料 1 m^2 当たり $0.05 \sim 20 \text{ g}$ が好ましく、特に $0.1 \sim 10 \text{ g}$ が好ましい。金属酸化物含有層の表面抵抗率は 25°C 25% RH の雰囲気下で $10^{12} \Omega$ 以下で、好ましくは $10^{11} \Omega$ 以下がよい。これにより良好な帯電防止性が得られる。このときの表面抵抗率の下限は特に制限されないが、通常 $10^7 \Omega$ 程度である。

【0043】本発明においては、上記金属酸化物の他に、さらに含フッ素界面活性剤を併用することによってさらに良好な帯電防止性を得ることができる。

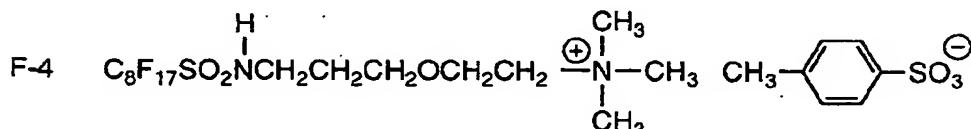
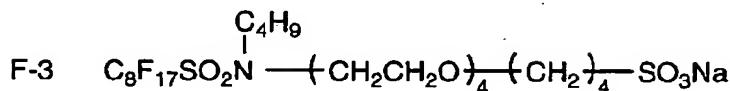
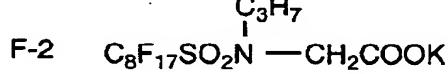
【0044】本発明に用いられる好ましい含フッ素界面活性剤としては、炭素数4以上（通常15以下）のフルオロアルキル基、フルオロアルケニル基、またはフルオロアリール基を有し、イオン性基としてアニオン基（スルホン酸（塩）、硫酸（塩）、カルボン酸（塩）、リン酸（塩））、カチオン基（アミン塩、アンモニウム塩、芳香族アミン塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩）、ベタイン基（カルボキシアミン塩、カルボキシアンモニウム塩、スルホアミン塩、スルホアンモニウム塩、ホスホアンモニウム塩、）またはノニオン基（置換、無置換のポリオキシアルキレン基、ポリグリセリル基またはソルビタン残基）を有する界面活性剤が挙げられる。

【0045】これらの含フッ素界面活性剤は特開昭49-10722号、英國特許第1,330,356号、米国特許第4,335,201号、同4,347,308号、英國特許第1,417,915号、特開昭55-149938号、同58-196544号、英國特許第1,439,402号などに記載されている。

【0046】これらの具体例のいくつかを以下に記す。

【0047】

【化1】



【0048】本発明の含フッ素界面活性剤を添加する層は画像記録材料の少なくとも1層であれば特に限定されず、例えば表面保護層、乳剤層、中間層、下塗り層、バック層などを挙げることができる。その中でも好ましい添加場所としては表面保護層であり、画像形成層側もしくはバック層側のどちらか一方でもよいが、少なくとも画像形成層側の表面保護層に添加した場合はさらに好ましい。

【0049】表面保護層が2層以上から成る場合はそのいずれの層でもよく、また表面保護層の上にさらにオーバーコートして用いることもできる。

【0050】本発明の含フッ素界面活性剤の使用量は画像記録材料の1m²当たり0.0001~1gであればよいが、より好ましくは0.0002~0.25g、特に好ましいのは0.0003~0.1gである。

【0051】また、本発明の含フッ素界面活性剤は、2種以上混合してもよい。

【0052】本発明におけるベック平滑度は、日本工業規格 (JIS) P 8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPP I 標準法T 4 7 9により容易に求めることができる。

【0053】本発明の熱現像画像記録材料の画像形成層を有する面およびその反対面の最外層表面の少なくとも一方、好ましくは両方のベック平滑度は、2000秒以下であり、より好ましくは10秒~2000秒である。

【0054】熱現像画像記録材料の画像形成層を有する面の最外層表面およびその反対面の最外層表面のベック平滑度は、前記両面の層に含有させるマット剤と称される微粒子の平均粒径および添加量を種々変化させることによってコントロールすることができる。マット剤は画像形成層を有する面においては支持体から最も離れた最外層となる保護層に含有させることができると好ましく、その反対側においては最外層でないバック層に含有させることが好ましい。

【0055】本発明において好ましいマット剤の平均粒径は、1~10μmの範囲である。

【0056】本発明において好ましいマット剤の添加量は、5~400mg/m²、特に10~200mg/m²の範囲である。

【0057】本発明に用いられるマット剤は、写真的諸特性に悪影響を及ぼさない固体粒子であれば、どのようなものでもよい。無機系のマット剤としては、二酸化ケイ素、チタンおよびアルミニウムの酸化物、亜鉛およびカルシウムの炭酸塩、バリウムおよびカルシウムの硫酸塩、カルシウムおよびアルミニウムのケイ酸塩など、有機系のマット剤としては、セルロースエステル類、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンまたはポリジビニルベンゼンおよびこれらのコポリマーなどの有機重合体のマット剤が挙げられる。

【0058】本発明では、特開平3-109542号公報2頁左

下欄8行目~3頁右上欄4行目に記載された多孔性のマット剤、特開平4-127142号公報3頁右上欄7行目~5頁右下欄4行に記載されたアルカリで表面修飾したマット剤、特開平6-118542号公報の段落番号「0005」から「0026」に記載された有機重合体のマット剤を用いることがより好ましい。

【0059】また、これらのマット剤を2種以上併用してもよい。例えば、無機系のマット剤と有機系のマット剤の併用、多孔性のマット剤と非多孔性のマット剤の併用、不定形のマット剤と球形のマット剤の併用、平均粒径の異なるマット剤の併用（例えば特開平6-118542号に記載されている平均粒径が1.5μm以上のマット剤と平均粒径が1μm以下のマット剤の併用）などがある。

【0060】本発明においては画像形成層を有する面および/またはその反対面の最表面層に滑り剤を含有させることができると好ましい。

【0061】本発明における滑り剤とは、特に制限はなく物体表面に存在させた時に、存在させない場合に比べて物体表面の摩擦係数を減少させる化合物であればいずれでもよい。

【0062】本発明に用いられる滑り剤の代表的なものとしては例えば米国特許第3,042,522号、英国特許第955,061号、米国特許第3,080,317号、同第4,004,927号、同第4,047,958号、同第3,489,567号、英国特許第1,143,118号等に記載のシリコーン系滑り剤、米国特許第2,454,043号、同第2,732,305号、同第2,976,148号、同第3,206,311号、独国特許第1,284,295号、同第1,284,294号等に記載の高級脂肪酸系、アルコール系、酸アミド系滑り剤、英国特許第1,263,722号、米国特許第3,933,516号等に記載の金属石けん、米国特許第2,588,765号、同第3,121,060号、英国特許第1,198,387号等に記載のエステル系、エーテル系滑り剤、米国特許第3,502,473号、同第3,042,222号に記載のタウリン系滑り剤等がある。

【0063】好ましく用いられる滑り剤の具体例としては、セロゾール524（主成分カルナバワックス）、ポリロンA, 393, H-481（主成分ポリエチレンワックス）、ハイミクロンG-110（主成分エチレンビスステアリン酸アマイド）、ハイミクロンG-270（主成分ステアリン酸アマイド）（以上、中京油脂（株）製）などがある。

【0064】滑り剤の使用量は添加層のバインダー量の0.1~50重量%であり、好ましくは0.5~30重量%である。

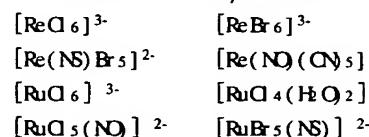
【0065】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、塩化銀、塩臭化銀、ヨウ塩臭化銀のいずれでもよい。また、粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、あるいは連続的に変化したものでもよい。

【0066】本発明における感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており例えば、リサーチデ

イスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができる。本発明で用いることのできる具体的な方法としては、調製された有機銀塩中にハロゲン含有化合物を添加することにより有機銀塩の銀の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する方法、ゼラチンあるいは他のポリマー溶液の中に銀供給化合物およびハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀粒子を調製し有機銀塩と混合する方法を用いることができる。本発明において好ましくは後者の方法を用いることができる。感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には0.20 μ m以下、より好ましくは0.01 μ m以上0.15 μ m以下、更に好ましくは0.02 μ m以上0.12 μ m以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合にはハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。その他正常晶でない場合、例えば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

【0067】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子、平板状粒子が好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は好ましくは100:1~2:1、より好ましくは50:1~3:1がよい。更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数(ミラー指数)については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い(100)面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数(100)面の比率は増感色素の吸着における{111}面と{100}面との吸着依存性を利用したT.Tani; J.Imaging Sci., 29, 165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0068】本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表の第VI族あるいは第VII族(第7族~第10族)の金属または金属錯体を含有する。周期律表の第VI族あるいは第VII族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくはロジウム、レニウム、ルテニウム、オスニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を二種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し1nモルから10nモルの範囲が好ましく、10nモルから100 μ モルの



範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。

【0069】本発明に用いられるロジウム化合物としては、水溶性ロジウム化合物を用いることができる。例えば、ハロゲン化ロジウム(III)化合物、またはロジウム錯塩で配位子としてハロゲン、アミン類、オキザラト等を持つもの、例えばヘキサクロロロジウム(III)錯塩、ペントクロロアコロジウム(III)錯塩、テトラクロロジアコロジウム(III)錯塩、ヘキサブロモロジウム(III)錯塩、ヘキサンミンロジウム(III)錯塩、トリザラトロジウム(III)錯塩等が挙げられる。これらのロジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、ロジウム化合物の溶液を安定化するために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液(例えば塩酸、臭酸、フッ酸等)、あるいはハロゲン化アルカリ(例えばKCl、NaCl、KBr、NaBr等)を添加する方法を用いることができる。水溶性ロジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめロジウムをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

【0070】これらのロジウム化合物の添加量はハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-8} モル~ 5×10^{-6} モルの範囲が好ましく、特に好ましくは 5×10^{-8} モル~ 1×10^{-6} モルである。

【0071】これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時および乳剤を塗布する前の各段階において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。

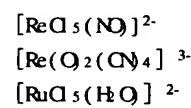
【0072】本発明にみられるレニウム、ルテニウム、オスニウムは特開昭63-2042号、特開平1-285941号、同2-20852号、同2-20855号等に記載された水溶性錯塩の形で添加される。特に好ましいものとして、以下の式で示される六配位錯体が挙げられる。

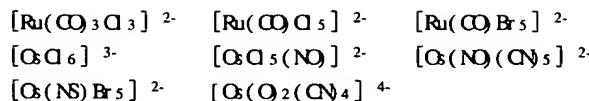


【0073】ここでMはRu、Re、またはOsを表し、nは0、1、2、3または4を表す。この場合、対イオンは重要性を持たず、アンモニウムもしくはアルカリ金属イオンが用いられる。

【0074】また好ましい配位子としてはハロゲン化物配位子、シアノ化物配位子、シアノ酸化物配位子、ニトロシル配位子、チオニトロシル配位子等が挙げられる。以下に本発明に用いられる具体的錯体の例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0075】





【0076】これらの化合物の添加量はハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-9} モル～ 1×10^{-5} モルの範囲が好ましく、特に好ましくは 1×10^{-8} モル～ 1×10^{-6} モルである。

【0077】これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時および乳剤を塗布する前の各段階において適宜行なうことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。

【0078】これらの化合物をハロゲン化銀の粒子形成中に添加してハロゲン化銀粒子中に組み込むには、金属錯体の粉末もしくはNaCl、KClと一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性塩または水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、あるいは銀塩とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、あるいは粒子形成中に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入する方法などである。特に粉末もしくはNaCl、KClと一緒に溶解した水溶液を、水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。

【0079】粒子表面に添加するには、粒子形成直後または物理熟成時途中もしくは終了時または化学熟成時に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0080】本発明で用いられるイリジウム化合物としては種々のものを使用できるが、例えばヘキサクロロイリジウム、ヘキサアンミンイリジウム、トリオキザラトイリジウム、ヘキサシアノイリジウム、ペンタクロロニトロシルイリジウム等が挙げられる。これらのイリジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、イリジウム化合物の溶液を安定化するために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液（例えば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（例えばKCl、NaCl、KB_r、NaBr等）を添加する方法を用いることができる。水溶性イリジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめイリジウムをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

【0081】さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、コバルト、鉄、ニッケル、クロム、パラジウム、白金、金、タリウム、銅、鉛、等の金属原子を含有してもよい。コバルト、鉄、クロム、さらにルテニウムの化合物については六シアノ金属錯体を好ましく用いることができる。具体例としては、フェリシアン酸イオン、フェロシアン酸イオン、ヘキサシアノコバルト酸イオン、ヘキサシアノクロム酸イオン、ヘキサシアノルテニウム酸イオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ハロゲン化銀中の金属錯体は均一に含有させ

てもよく、コア部に高濃度に含有させてもよく、あるいはシェル部に高濃度に含有させてもよく特に制限はない。

【0082】上記金属ハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-9} ～ 1×10^{-4} モルが好ましい。また、上記金属を含有させるには単塩、複塩、または錯塩の形の金属塩にして粒子調製時に添加することができる。

【0083】感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが本発明においては脱塩してもしなくてもよい。

【0084】本発明のハロゲン化銀乳剤は化学増感されることが好ましい。化学増感の方法としては、硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、貴金属増感法などの知られている方法を用いることができ、単独または組み合わせて用いられる。組み合わせて使用する場合には、例えば、硫黄増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法と金増感法、硫黄増感法とテルル増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法とテルル増感法と金増感法などが好ましい。

【0085】本発明に用いられる硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、40℃以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。硫黄増感剤としては公知の化合物を使用することができ、例えば、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、例えばチオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。好ましい硫黄化合物は、チオ硫酸塩、チオ尿素化合物である。硫黄増感剤の添加量は、化学熟成時のpH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件下で変化するが、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-7} ～ 10^{-2} モルであり、より好ましくは 10^{-5} ～ 10^{-3} モルである。

【0086】本発明に用いられるセレン増感剤としては、公知のセレン化合物を用いることができる。すなわち、通常、不安定型および/または非不安定型セレン化合物を添加して40℃以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。不安定型セレン化合物としては特公昭44-15748号、同43-13489号、特開平4-25832号、同4-109240号、同3-121798号等に記載の化合物を用いることができる。特に特願平3-121798号中の一般式（MII）および（IX）で示される化合物を用いることが好ましい。

【0087】本発明に用いられるテルル増感剤は、ハロゲン化銀粒子表面または内部に、増感核になると推定されるテルル化銀を生成させる化合物である。ハロゲン化銀乳剤中のテルル化銀生成速度については特願平4-146739号に記載の方法で試験することができる。テルル増感

剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、P=Te結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、Te-オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ(ポリ)テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、テルロスルホナート類、P-Te結合を有する化合物、含Teヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。具体的には、米国特許第1,623,499号、同第3,320,069号、同第3,772,031号、英国特許第235,211号、同第1,121,496号、同第1,295,462号、同第1,396,696号、カナダ特許第800,958号、特願平2-333819号、同3-53693号、同3-131598号、同4-129787号、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・ケミカル・コミュニケーション (J. Chem Soc. Chem Commun.) 635 (1980), ibid 1102 (1979), ibid 645 (1979)、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・バーキン・トランザクション (J. Chem Soc. Perkin Trans.) 1, 2191 (1980), S. パタイ (S. Patai) 編、ザ・ケミストリー・オブ・オーガニック・セレンウム・アンド・テルリウム・コンパウンズ (The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds), Vol. 1 (1986)、同Vol. 2 (1987) に記載の化合物を用いることができる。特に特願平4-146739号中の一般式 (II)、(III)、(IV) で示される化合物が好ましい。

【0088】本発明で用いられるセレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、一般にハロゲン化銀1モル当たり $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5から8、pAgとしては6～11、好ましくは7～10であり、温度としては40～95℃、好ましくは45～85℃である。

【0089】本発明で用いられる貴金属増感剤としては、金、白金、パラジウム、イリジウム等が挙げられるが、特に金増感が好ましい。本発明に用いられる金増感剤としては具体的には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネット、硫化金などが挙げられ、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-7} \sim 10^{-2}$ モル程度を用いることができる。

【0090】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤にはハロゲン化銀粒子の形成または物理熟成の過程においてカドミウム塩、亜硫酸塩、鉛塩、タリウム塩などを共存させてもよい。

【0091】本発明においては、還元増感を用いることができる。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドログン誘導

体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディション部分を導入することにより還元増感することができる。

【0092】本発明のハロゲン化銀乳剤は、欧州公開特許EP293,917号に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0093】本発明に用いられる熱現像画像形成材料中のハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上(例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの)併用してもよい。

【0094】本発明の感光性ハロゲン化銀の使用量としては有機銀塩1モルに対して感光性ハロゲン化銀0.01モル以上0.5モル以下が好ましく、0.02モル以上0.3モル以下がより好ましく、0.03モル以上0.25モル以下が特に好ましい。別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法および混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【0095】本発明のハロゲン化銀調製法としては、有機銀塩の一部の銀を有機または無機のハロゲン化物でハロゲン化するいわゆるハイドレーション法も好ましく用いられる。ここで用いる有機ハロゲン化物としては有機銀塩と反応しハロゲン化銀を生成する化合物で有ればいかなる物でもよいが、N-ハロゲノイミド(N-プロモスクシニイミドなど)、ハロゲン化4級窒素化合物(臭化テトラブチルアンモニウムなど)、ハロゲン化4級窒素塩とハロゲン分子の会合体(過臭化臭化ピリジニウム)などが挙げられる。無機ハロゲン化合物としては有機銀塩と反応しハロゲン化銀を生成する化合物で有ればいかなる物でもよいが、ハロゲン化アルカリ金属またはアンモニウム

(塩化ナトリウム、臭化リチウム、沃化カリウム、臭化アンモニウムなど)、ハロゲン化アルカリ土類金属(臭化カルシウム、塩化マグネシウムなど)、ハロゲン化遷移金属(塩化第2鉄、臭化第2銅など)、ハロゲン配位子を有する金属錯体(臭化イリジウム酸ナトリウム、塩化ロジウム酸アンモニウムなど)、ハロゲン分子(臭素、塩素、沃素)などがある。また、所望の有機無機ハロゲン化物を併用しても良い。

【0096】本発明でハイドレーションする際のハロゲン化物の添加量としては有機銀塩1モル当たりハロゲン原子として1mモル～500mモルが好ましく、10mモル～250

mモルがさらに好ましい。

【0097】本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）および還元剤の存在下で、80°C或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10~30、好ましくは15~28)長鎖脂肪カルボン酸の銀塩が好ましい。配位子が4.0~10.0の範囲の錯安定定数を有する有機または無機銀塩の錯体も好ましい。銀供給物質は、好ましくは画像形成層の約5~70重量%を構成することができる。好ましい有機銀塩はカルボキシル基を有する有機化合物の銀塩を含む。これらの例は、脂肪族カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を含むがこれらに限定されることはない。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀および樟脑酸銀、これらの混合物などを含む。

【0098】メルカプト基またはチオニ基を含む化合物の銀塩およびこれらの誘導体を使用することもできる。これらの化合物の好ましい例としては、3-メルカプト-4-フェニル-1,2,4-トリアゾールの銀塩、2-メルカプトベンズイミダゾールの銀塩、2-メルカプト-5-アミノチアジアゾールの銀塩、2-(エチルグリコールアミド)ベンゾチアゾールの銀塩、S-アルキルチオグリコール酸(ここでアルキル基の炭素数は12~22である)の銀塩などのチオグリコール酸の銀塩、ジチオ酢酸の銀塩などのジオカルボン酸の銀塩、チオアミドの銀塩、5-カルボキシル-1-メチル-2-フェニル-4-チオピリジンの銀塩、メルカプトトリアジンの銀塩、2-メルカプトベンズオキサゾールの銀塩、米国特許第4,123,274号に記載の銀塩、例えば3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-チアゾールの銀塩などの1,2,4-メルカプトチアゾール誘導体の銀塩、米国特許第3,301,678号に記載の3-(3-カルボキシエチル)-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオンの銀塩などのチオニ化合物の銀塩を含む。さらに、イミノ基を含む化合物も使用することができる。これらの化合物の好ましい例としては、ベンゾトリアゾールの銀塩およびそれらの誘導体、例えばメチルベンゾトリアゾール銀などのベンゾトリアゾールの銀塩、5-クロロベンゾトリアゾール銀などのハロゲン置換ベンゾトリアゾールの銀塩、米国特許第4,220,709号に記載のような1,2,4-トリアゾールまたは1-Hテトラゾールの銀塩、イミダゾールおよびイミダゾール誘導体の銀塩などを含む。例えば、米国特許第4,761,361号および同第4,775,613号に記載のような種々の銀アセチリド化合物をも使用することもできる。

【0099】本発明に用いることのできる有機銀塩の形

状としては特に制限はないが、短軸と長軸を有する針状結晶が好ましい。本発明においては短軸0.01μm以上0.20μm以下、長軸0.10μm以上5.0μm以下が好ましく、短軸0.01μm以上0.15μm以下、長軸0.10μm以上4.0μm以下がより好ましい。有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の百分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【0100】本発明に用いることのできる有機銀塩は、好ましくは脱塩をすることができる。脱塩を行う方法としては特に制限はなく公知の方法を用いることができるが、円心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法を好ましく用いることができる。

【0101】本発明に用いることのできる有機銀塩は粒子サイズの小さい、凝集のない微粒子を得る目的で、分散剤を使用した固体微粒子分散物とする方法が用いられる。有機銀塩を固体微粒子分散化する方法は、分散助剤の存在下で公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、高圧ホモジナイザー)を用い、機械的に分散することができる。

【0102】有機銀塩を分散剤を使用して固体微粒子化する際には、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸共重合体、などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ベクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開昭52-92716号、W088/04794号などに記載のアニオン性界面活性剤、特願平7-350753号に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤や、その他ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー、或いはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いることができる。

【0103】分散助剤は、分散前に有機銀塩の粉末また

はウェットケーキ状態の有機銀塩と混合し、スラリーとして分散機に送り込むのは一般的な方法であるが、予め有機銀塩と混ぜ合わせた状態で熱処理や溶媒による処理を施して有機銀塩粉末またはウェットケーキとしても良い。分散前後または分散中に適当なpH調整剤によりpHコントロールしても良い。

【0104】機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させても良い。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0105】調製された分散物は、保存時の微粒子の沈降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態（例えば、ゼラチンを使用しゼリー状にした状態）で保存したりすることもできる。また、保存時の雑菌などの繁殖を防止する目的で防腐剤を添加することもできる。

【0106】本発明の有機銀塩は所望の量で使用できるが、熱現像画像記録材料1m²当たりの量で示して、銀量として0.1～5g/m²が好ましく、さらに好ましくは1～3g/m²である。

【0107】本発明の熱現像画像記録材料には有機銀塩のための還元剤を含むことが好ましい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質であってよい。フェニドン、ハイドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤は有用であるが、ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。還元剤は、画像形成層を有する面の銀1モルに対して5～50%（モル）含まれることが好ましく、10～40%（モル）で含まれることがさらに好ましい。還元剤の添加層は画像形成層を有する面のいかなる層でも良い。画像形成層以外の層に添加する場合は銀1モルに対して10～50%（モル）と多めに使用することが好ましい。また、還元剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

【0108】有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の還元剤が特開昭46-6074号、同47-1238号、同47-33621号、同49-46427号、同49-115540号、同50-14334号、同50-36110号、同50-147711号、同51-32632号、同51-1023721号、同51-32324号、同51-51933号、同52-84727号、同55-108654号、同56-146133号、同57-82828号、同57-82829号、特開平6-3793号、米国特許3,667,958号、同3,679,426号、同3,751,252号、同3,751,255号、同3,761,270号、同3,782,949号、同3,839,048号、同3,928,686号、同5,464,738号、獨国特許2321328号、欧州特許692732号などに開示されている。例えば、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよびp-フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム；例えば4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンズアルデヒドアジンなどのアジン；2,2-ビス(ヒドロキシメチ

ル)プロピオニル-β-フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組合せのような脂肪族カルボン酸アリールヒドラジドとアスコルビン酸との組合せ；ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキシルアミン、レダクトンおよび/またはヒドラジンの組合せ(例えばハイドロキノンと、ビス(エトキシエチル)ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキソースレダクトンまたはホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンの組合せなど)；フェニルヒドロキサム酸、p-ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸およびβ-アリニンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸；アジンとスルホンアミドフェノールとの組合せ(例えば、フェノチアジンと2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールなど)；エチル-α-シアノ-2-メチルフェニルアセテート、エチル-α-シアノフェニルアセテートなどのα-シアノフェニル酢酸誘導体；2,2-ジヒドロキシ-1,1-ビナフチル、6,6-ジプロモ-2,2-ジヒドロキシ-1,1-ビナフチルおよびビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタンに例示されるようなビス-β-ナフトール；ビス-β-ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体(例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2,4-ジヒドロキシアセトフェノンなど)の組合せ；3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの、5-ピラゾロン；ジメチルアミノヘキソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン；2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールおよびp-ベンゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1,3-ジオンなど；2,2-ジメチル-7-1-ブチル-6-ヒドロキシクロマンなどのクロマン；2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジンなどの1,4-ジヒドロピリジン；ビスフェノール(例えば、ビス(2-ヒドロキシ-3-1-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,4-エチリデン-ビス(2-1-ブチル-6-メチルフェノール)、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサンおよび2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなど)；アスコルビン酸誘導体(例えば、バルミチン酸1-アスコルビル、ステアリン酸アスコルビルなど)；ならびにベンジルおよびビアセチルなどのアルデヒドおよびケトン；3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1,3-ジオン；クロマノール(トコフェロールなど)などがある。特に好ましい還元剤としては、ビスフェノール、クロマノールである。

【0109】本発明の還元剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0110】画質を向上させる「色調剤」として知られる添加剤を含むと光学濃度が高くなることがある。また、色調剤は黒色銀画像を形成させるうえでも有利になることがある。色調剤は画像形成層を有する面に銀1モル当たりの0.1~50% (モル) の量含まれることが好ましく、0.5~20% (モル) 含まれることがさらに好ましい。また、色調剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

【0111】有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の色調剤が特開昭46-6077号、同47-10282号、同49-5019号、同49-5020号、同49-91215号、同49-91215号、同50-2524号、同50-32927号、同50-67132号、同50-67641号、同50-114217号、同51-3223号、同51-27923号、同52-14788号、同52-99813号、同53-1020号、同53-76020号、同54-156524号、同54-156525号、同61-183642号、特開平4-56848号、特公昭49-10727号、同54-20333号、米国特許3,080,254号、同3,446,648号、同3,782,941号、同4,123,282号、同4,510,236号、英國特許1380795号、ベルギー特許841910号などに開示されている。色調剤の例は、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド；スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2,4-チアゾリジオンのような環状イミド；ナフタルイミド(例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド)；コバルト錯体(例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート)；3-メルカブト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカブトピリミジン、3-メルカブト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび2,5-ジメルカブト-1,3,4-チアジアゾールに例示されるメルカブタン；N(アミノメチル)アリールジカルボキシイミド、(例えば、(N,N-ジメチルアミノメチル)フタルイミドおよびN,N(ジメチルアミノメチル)-ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド)；ならびにブロック化ビラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤(例えば、N,N-ヘキサメチレンビス(1-カルバモイル-3,5-ジメチルビラゾール)、1,8-(3,6-ジアザオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)および2-トリブロモメチルスルホニル)-(ベンゾチアゾール))；ならびに3-エチル-5[(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1-メチルエチリデン]-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン；フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導

体；フタラジンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；キナゾリンジオン、ベンズオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体；色調調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム(III)酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム(III)酸カリウムなど；無機過酸化物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過酸化水素；1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン、8-メチル-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンおよび6-ニトロ-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンなどのベンズオキサジン-2,4-ジオン；ピリミジンおよび不斉-トリアジン(例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど)、アザウラシル、およびテトラアザペンタレン誘導体(例えば、3,6-ジメルカブト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン、および1,4-ジ(o-クロロフェニル)-3,6-ジメルカブト-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン)などがある。

【0112】本発明の色調剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0113】本発明には、超硬調画像形成のために超硬調化剤を用いることが好ましい。本発明に使用しうる超硬調化剤としては、例えば、米国特許第5,464,738号、同5,496,695号、同6,512,411号、同5,536,622号、日本特許特願平7-228627号、同8-215822号、同8-130842号、同8-148113号、同8-156378号、同8-148111号、同8-148116号に記載のヒドラジン誘導体、あるいは、日本特許特願平8-83566号に記載の四級窒素原子を有する化合物や米国特許第5,545,515号に記載のアクリロニトリル化合物を用いることができる。化合物の具体例としては、前記米国特許第5,464,738号の化合物1~10、同5,496,695号のH-1~H-28、特願平8-215822号のI-1~I-86、同8-130842号のH-1~H-62、同8-148113号のI-1~I-21、同8-148111号のI-1~50、同8-148116号のI-1~40、同8-83566号のP-1~P-26、およびT-1~T-18、米国特許第5,545,515号のCN-1~CN-13などが挙げられる。

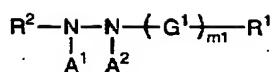
【0114】本発明に用いられる超硬調化剤としては、本発明の目的を達成するための性能を有していれば上記のいずれの超硬調化剤を用いてもよいが、ヒドラジン誘導体が好ましく用いられる。

【0115】本発明に用いられるヒドラジン誘導体としては、本発明の目的を達成するための性能を有していればいかなるものであってもよいが、下記一般式 (H) で示すものが好ましく用いられる。

【0116】

【化2】

一般式(H)



【0117】式中、 R^2 は脂肪族基、芳香族基、またはヘテロ環基を表し、 R^1 は水素原子またはブロック基を表し、 G^1 は -CO-, -COCO-, -C(=S)-, -SO₂-, -SO-, -PO(R³)-基 (R^3 は R^1 に定義した基と同じ範囲内より選ばれ、 R^1 と異なっていてよい。)、またはイミノメチレン基を表す。 A^1 、 A^2 はともに水素原子、あるいは一方が水素原子で他方が置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基、または置換もしくは無置換のアリールスルホニル基、または置換もしくは無置換のアシル基を表す。 m_1 は 0 または 1 であり、 m_1 が 0 の時、 R^1 は脂肪族基、芳香族基、またはヘテロ環基を表す。

【0118】一般式 (H) において、 R^2 で表わされる脂肪族基は好ましくは炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換の、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基である。

【0119】一般式 (H) において、 R^2 で表わされる芳香族基は単環もしくは縮合環のアリール基で、例えばベンゼン環、ナフタレン環から誘導されるフェニル基、ナフチル基が挙げられる。 R^2 で表わされるヘテロ環基としては、単環または縮合環の、飽和もしくは不飽和の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、これらの基中のヘテロ環としては、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、キノリン環、イソキノリン環、ベンズイミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ビペリジン環、トリアジン環、モルホリン環、ビペリジン環、ビペラジン環等が挙げられる。

【0120】 R^2 として好ましいものはアリール基またはアルキル基である。

【0121】 R^2 は置換されていてもよく、代表的な置換基としては例えばハロゲン原子 (フッ素原子、クロル原子、臭素原子、または沃素原子)、アルキル基 (アラルキル基、シクロアルキル基、活性メチル基等を含む)、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、4 級化された窒素原子を含むヘテロ環基 (例えばピリジニオ基)、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、ヘテロ環

オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)アミノ基、N-置換の含窒素ヘテロ環基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドロジノ基、4 級のアンモニオ基、オキサモイルアミノ基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカブト基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、(アルキルまたはアリール)スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、等が挙げられる。

【0122】これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0123】 R^2 が有していてもよい置換基として好ましいものは、 R^2 が芳香族基またはヘテロ環基を表す場合、アルキル基 (活性メチレン基を含む)、アラルキル基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、イミド基、チオウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基 (その塩を含む)、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、スルホ基 (その塩を含む)、スルファモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

【0124】また R^2 が脂肪族基を表す場合は、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、イミド基、チオウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基 (その塩を含む)、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、スルホ基 (その塩を含む)、スルファモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等が好ましい。

【0125】一般式 (H) において、 R^1 は水素原子またはブロック基を表すが、ブロック基とは具体的に、脂肪族基 (具体的にはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基)、芳香族基 (単環もしくは縮合環のアリール基)、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヒドロジノ基を表す。

【0126】R¹で表わされるアルキル基として好ましくは、炭素数1～10の置換もしくは無置換のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、2-カルボキシテトラフルオロエチル基、ピリジニオメチル基、ジフルオロメトキシメチル基、ジフルオロカルボキシメチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-メタンスルホニアミドプロピル基、フェニルスルホニルメチル基、o-ヒドロキシベンジル基、メトキシメチル基、フェノキシメチル基、4-エチルフェノキシメチル基、フェニルチオメチル基、t-ブチル基、ジシアノメチル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、メトキシカルボニルジフェニルメチル基、シアノジフェニルメチル基、メチルチオジフェニルメチル基などが挙げられる。アルケニル基として好ましくは炭素数1～10のアルケニル基であり、例えばビニル基、2-エトキシカルボニルビニル基、2-トリフルオロー-2-メトキシカルボニルビニル基等が挙げられる。アルキニル基として好ましくは炭素数1～10のアルキニル基であり、例えばエチニル基、2-メトキシカルボニルエチニル基等が挙げられる。アリール基としては単環もしくは縮合環のアリール基が好ましく、ベンゼン環を含むものが特に好ましい。例えばフェニル基、パーカルオロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、2-メタンスルホニアミドフェニル基、2-カルバモイルフェニル基、4,5-ジシアノフェニル基、2-ヒドロキシメチルフェニル基、2,6-ジクロロー-4-シアノフェニル基、2-クロロー-5-オクチルスルファモイルフェニル基などが挙げられる。

【0127】ヘテロ環基として好ましくは、窒素、酸素、および硫黄原子のなかの少なくとも1つの原子を含む5～6員の、飽和もしくは不飽和の、単環もしくは縮合環のヘテロ環基で、例えばモルホリノ基、ピペリジノ基(N-置換)、イミダゾリル基、インダゾリル基(4-ニトロインダゾリル基等)、ピラゾリル基、トリアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピリジニオ基(N-メチル-3-ピリジニオ基等)、キノリニオ基、キノリル基などがある。

【0128】アルコキシ基としては炭素数1～8のアルコキシ基が好ましく、例えばメトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、ベンジルオキシ基、t-ブтокシ基等が挙げられる。アリールオキシ基としては置換もしくは無置換のフェノキシ基が好ましく、アミノ基としては無置換アミノ基、および炭素数1～10のアルキルアミノ基、アリールアミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環アミノ基(4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環アミノ基を含む)が好ましい。アミノ基の例としては、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イルアミノ基、プロピルアミノ基、2-ヒドロキシエチルアミノ基、アニリノ基、o-ヒドロキシアニリノ基、5-ベンゾトリアゾリルアミノ基、N-ベンジル-3-ピ

リジニオアミノ基等が挙げられる。ヒドラジノ基としては置換もしくは無置換のヒドラジノ基、または置換もしくは無置換のフェニルヒドラジノ基(4-ベンゼンスルホニアミドフェニルヒドラジノ基など)が特に好ましい。

【0129】R¹で表される基は置換されていても良く、その置換基の例としては、R²の置換基として例示したものがあてはまる。

【0130】一般式(H)においてR¹はG¹-R¹の部分を残余分子から分裂させ、-G¹-R¹部分の原子を含む環式構造を生成させる環化反応を生起するようなものであってもよく、その例としては、例えば特開昭63-29751号などに記載のものが挙げられる。

【0131】一般式(H)で表されるヒドラジン誘導体は、ハロゲン化銀に対して吸着する吸着性の基が組み込まれていてもよい。こうした吸着基としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオ尿素基、チオアミド基、メルカプト複素環基、トリアゾール基などの米国特許第4,385,108号、同4,459,347号、特開昭59-195233号、同59-200231号、同59-201045号、同59-201046号、同59-201047号、同59-201048号、同59-201049号、特開昭61-170733号、同61-270744号、同62-948号、同63-234244号、同63-234245号、同63-234246号に記載された基が挙げられる。またこれらハロゲン化銀への吸着基は、プレカーサー化されていてもよい。そのようなプレカーサーとしては、特開平2-285344号に記載された基が挙げられる。

【0132】一般式(H)のR¹またはR²はその中にカブラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマーが組み込まれているものでもよい。バラスト基は8以上の炭素数を有する、写真性に対して比較的の不活性な基であり、例えばアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基などの中から選ぶことができる。またポリマーとしては、例えば特開平1-100530号に記載のものが挙げられる。

【0133】一般式(H)のR¹またはR²は、置換基としてヒドラジノ基を複数個含んでいてもよく、この時一般式(H)で表される化合物は、ヒドラジノ基に関しての多量体を表し、具体的には例えば特開昭64-86134号、特開平4-16938号、特開平5-197091号、WO95-32452号、WO95-32453号、特願平7-351132号、特願平7-351269号、特願平7-351168号、特願平7-351287号、特願平7-351279号等に記載された化合物が挙げられる。

【0134】一般式(H)のR¹またはR²は、その中にカチオン性基(具体的には、4級のアンモニオ基を含む基、または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基等)、エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、あるいは塩基により解離しうる解離性基(カルボキシ基、スルホ基、アシルスルファモ

イル基、カルバモイルスルファモイル基等)が含まれていてもよい。これらの基が含まれる例としては、例えば特開平7-234471号、特開平5-333466号、特開平6-19032号、特開平6-19031号、特開平5-45761号、米国特許4994365号、米国特許4988604号、特開平3-259240号、特開平7-5610号、特開平7-244348号、独特許4006032号等に記載の化合物が挙げられる。

【0135】一般式(H)においてA¹、A²は水素原子、炭素数20以下のアルキルまたはアリールスルホニル基(好ましくはフェニルスルホニル基、またはハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるように置換されたフェニルスルホニル基)、炭素数20以下のアシル基(好ましくはベンゾイル基、またはハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるように置換されたベンゾイル基、あるいは直鎖、分岐、または環状の置換もしくは無置換の脂肪族アシル基(ここに置換基としては、例えばハロゲン原子、エーテル基、スルホンアミド基、カルボンアミド基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基等が挙げられる))である。

【0136】A¹、A²としては水素原子が最も好ましい。

【0137】次に本発明において、特に好ましいヒドラン誘導体について述べる。

【0138】R²はフェニル基または炭素数1~3の置換アルキル基が好ましい。

【0139】R²がフェニル基を表す時、その好ましい置換基としては、ニトロ基、アルコキシ基、アルキル基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルホンアミド基、チオウレイド基、カルバモイル基、スルファモイル基、カルボキシ基(またはその塩)、スルホ基(またはその塩)、アルコキシカルボニル基、またはクロル原子が挙げられる。

【0140】R²が置換フェニル基を表す時、その置換基に、直接または連結基を介して、バラスト基、ハロゲン化銀への吸着基、4級のアンモニオ基を含む基、4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基、エチレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、ニトロ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、解離性基(カルボキシ基、スルホ基、アシルスルファモイル基、カルバモイルスルファモイル基等)、もしくは多量体を形成しうるヒドランノ基(-NH-NH-G¹-R¹で表される基)の少なくとも1つが置換されていることがより好ましい。

【0141】R²が炭素数1~3の置換アルキル基を表す時、R²はより好ましくは置換メチル基であり、さらには、二置換メチル基もしくは三置換メチル基が好ましく、その置換基としては具体的に、メチル基、フェニル基、シアノ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、アルコキシ基、アルコキシ基、クロル

原子、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アミノ基、アシルアミノ基、またはスルホンアミド基が好ましく、特に置換もしくは無置換のフェニル基が好ましい。

【0142】R²が置換メチル基を表す時、より好ましい具体例としては、t-ブチル基、ジシアノメチル基、ジシアノフェニルメチル基、トリフェニルメチル基(トリチル基)、ジフェニルメチル基、メトキシカルボニルジフェニルメチル基、シアノジフェニルメチル基、メチルチオジフェニルメチル基、シクロプロピルジフェニルメチル基などが挙げられるが、中でもトリチル基が最も好ましい。

【0143】一般式(H)においてR²は、最も好ましくは置換フェニル基である。

【0144】一般式(H)においてm₁は1または0を表すが、m₁が0の時、R¹は脂肪族基、芳香族基、またはヘテロ環基を表す。m₁が0の時、R¹は特に好ましくはフェニル基または炭素数1~3の置換アルキル基であり、これは先に説明したR²の好ましい範囲と同じである。

【0145】m₁は好ましくは1である。

【0146】R¹で表わされる基のうち好ましいものは、R²がフェニル基を表し、かつG¹が-CO-の場合には、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはヘテロ環基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基であり、最も好ましくは水素原子またはアルキル基である。ここでR¹がアルキル基を表す時、その置換基としてはハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルボキシ基が特に好ましい。

【0147】R²が置換メチル基を表し、かつG¹が-CO-の場合には、R¹は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基(無置換アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基)であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基である。

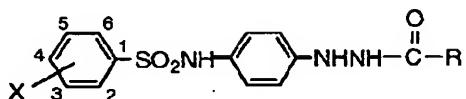
【0148】G¹が-COCO-の場合には、R²に関わらず、R¹はアルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基が好ましく、特に置換アミノ基、詳しく述べる。

【0149】またG¹が-SO₂-の場合には、R²に関わらず、R¹はアルキル基、アリール基または置換アミノ基が好ましい。

【0150】一般式(H)においてG¹は好ましくは-CO-または-COCO-であり、特に好ましくは-CO-である。

【0151】次に一般式 (H) で示される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

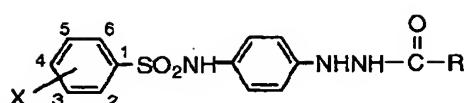
【0152】
【表1】



	R =	-H	$-C_2F_4-COOH$ (または $-C_2F_4-COO^{\ominus}K^{\oplus}$)		$-CONH-\text{C}_6H_4-$
X =					
1	3-NHCO-C ₉ H ₁₉ (n)	1a	1b	1c	1d
2	3-NHCONH-S-C ₇ H ₁₅ (n)	2a	2b	2c	2d
3		3a	3b	3c	3d
4		4a	4b	4c	4d
5		5a	5b	5c	5d
6		6a	6b	6c	6d
7	2,4-(CH ₃) ₂ -3-SC ₂ H ₄ -(OC ₂ H ₄) ₄ -OC ₈ H ₁₇	7a	7b	7c	7d

【0153】

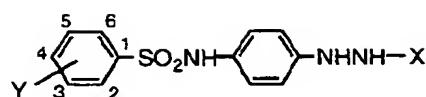
【表2】



	$R =$	-H	$-CF_2H$	$-CH_2-\overset{\oplus}{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}^-$	$-CONH-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{NH}-$
	$X =$				
8	C_2H_5 3-CONHCH ₂ CH-C ₄ H ₉	8a	8e	8f	8g
9	6-OCH ₃ -3-C ₅ H ₁₁ (t)	9a	9e	9f	9g
10		10a	10e	10f	10g
11		11a	11e	11f	11g
12		12a	12e	12f	12g
13	C_2H_5 3-NHCOCH-C ₈ H ₁₇ CH_2COOH	13a	13e	13f	13g
14	C_2H_5 3,5-(CONHCH ₂ CH-C ₄ H ₉) ₂	14a	14e	14f	14g

【0154】

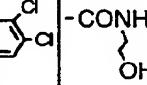
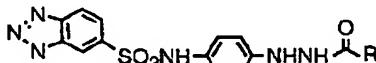
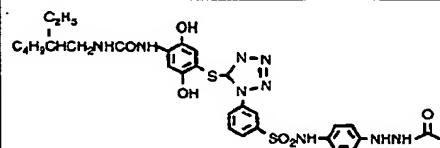
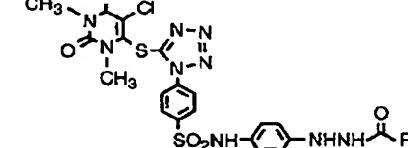
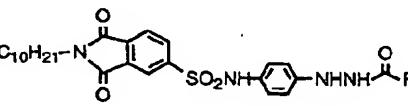
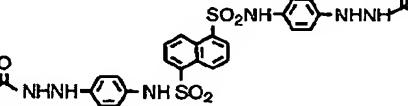
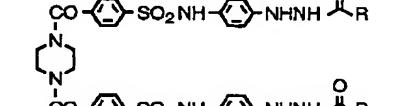
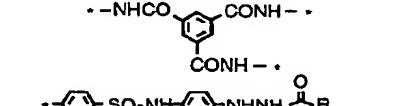
【表3】



	X =	-CHO	-COCF ₃	-SO ₂ CH ₃	O -P(OC ₂ H ₅) ₂
Y =					
15		15a	15h	15i	15j
16		16a	16h	16i	16j
17		17a	17h	17i	17j
18		18a	18h	18i	18j
19		19a	19h	19i	19j
20	3-NHSO ₂ NH-C ₈ H ₁₇	20a	20h	20i	20j
21		21a	21h	21i	21j

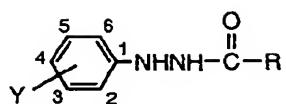
【0155】

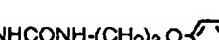
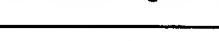
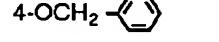
【表4】

	R =	-H	-CF ₃		-CONH-CH(OH)-
22		22a	22h	22k	22l
23		23a	23h	23k	23l
24		24a	24h	24k	24l
25		25a	25h	25k	25l
26		26a	26h	26k	26l
27		27a	27h	27k	27l
28		28a	28h	28k	28l

【0156】

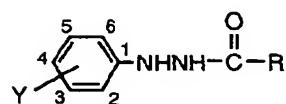
【表5】



	$R =$	$-H$	$-CH_2OCH_3$		$-CH_2-N^+_{\text{cyclic}}Cl^-$
	$Y =$				
29		29a	29m	29n	29f
30		30a	30m	30n	30f
31		31a	31m	31n	31f
32		32a	32m	32n	32f
33		33a	33m	33n	33f
34		34a	34m	34n	34f
35		35a	35m	35n	35f

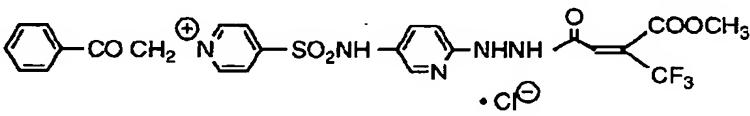
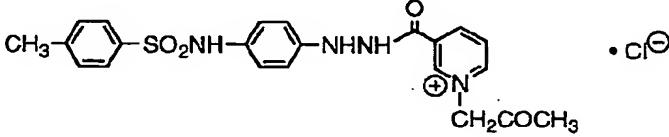
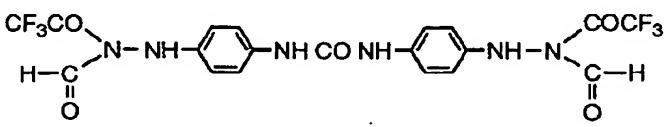
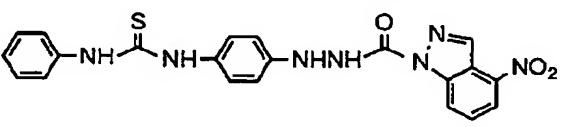
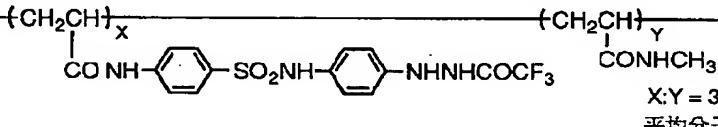
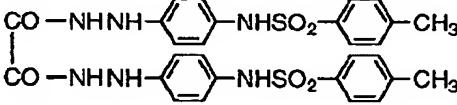
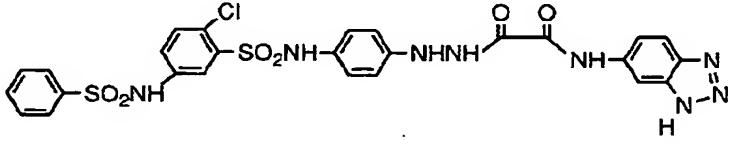
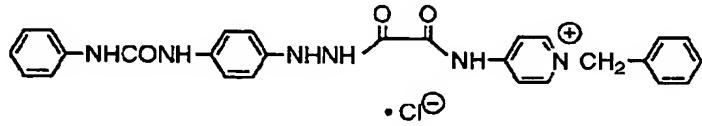
[0 1 5 7]

【表6】



[0158]

[表7]

43	
44	
45	
46	
47	 X:Y = 3:97 平均分子量 ≈ 10万
48	
49	
50	

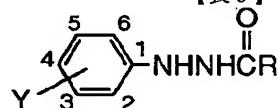
【0159】

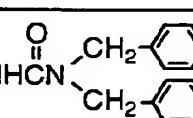
【表8】

51	
52	
53	

[0 1 6 0]

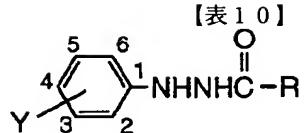
【表9】



	$R =$	$-H$	$-CH_2OCH_3$	$-CH_2O-$ 	$-CONHC_3H_7$
	$Y =$				
54	2-OCH ₃	54a	54m	54r	54s
55	2-OCH ₃ 5-C ₈ H ₁₇ (t)	55a	55m	55r	55s
56	4-NO ₂	56a	56m	56r	56s
57	4-CH ₃	57a	57m	57r	57s
58	4-NHCO- 	58a	58m	58r	58s
59	4-NHCN 	59a	59m	59r	59s

【0161】

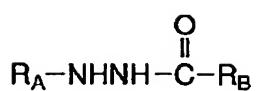
【表10】

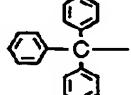
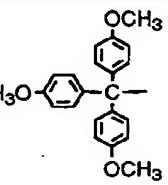
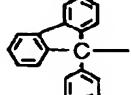
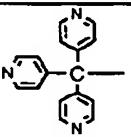
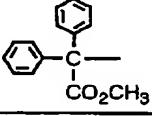
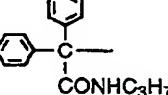


	R =	-H			
	Y =				
60	2-OCH ₃ 5-OCH ₃	60a	60c	60f	60g
61	4-C ₈ H ₁₇ (t)	61a	61c	61f	61g
62	4-OCH ₃	62a	62c	62f	62g
63	3-NO ₂	63a	63c	63f	63g
64		64a	64c	64f	64g
65		65a	65c	65f	65g

【0162】

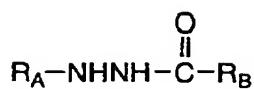
【表11】

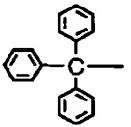
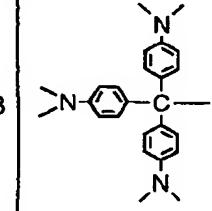
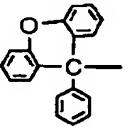
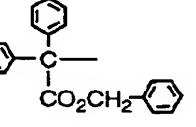
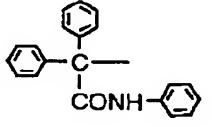


	$R_A =$	$R_B =$	-H	$-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2$	$-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$
66			66a	66u	66v	66t
67			67a	67u	67v	67t
68			68a	68u	68v	68t
69			69a	69u	69v	69t
70			70a	70u	70v	70t
71			71a	71u	71v	71t

【0163】

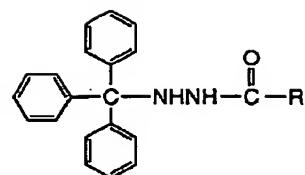
【表12】



	$\text{R}_B =$	$-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{NHCH}_3\text{H}_7$	$-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9(\text{t})$	$-\text{OC}_4\text{H}_9(\text{t})$	
$\text{R}_A =$					
72		72s	72x	72y	72w
73		73s	73x	73y	73w
74		74s	74x	74y	74w
75		75s	75x	75y	75w
76		76s	76x	76y	76w

【0164】

【表13】

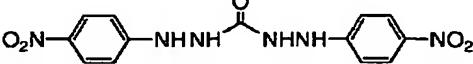
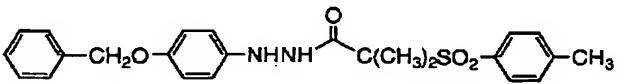
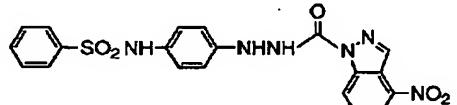
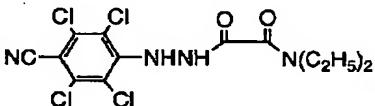
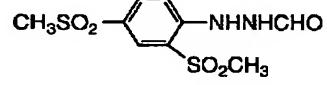
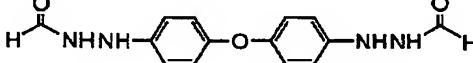


	R =
77	
78	
79	
80	
81	
82	

83	
84	
85	
86	
87	
88	

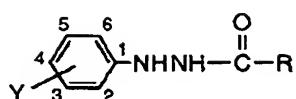
【0166】

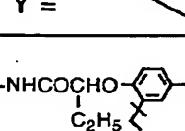
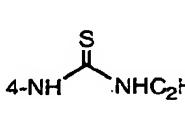
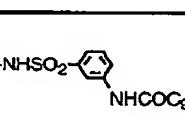
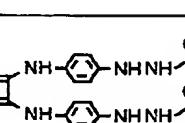
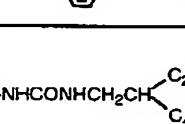
【表15】

89	
90	
91	
92	
93	
94	

【0167】

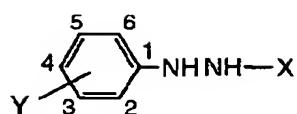
【表16】



	R =	-CH ₂ O-  -C ₂ H ₅	-CHO-  -C ₂ H ₅	-CH ₂ S- 	-CH ₂ -C
	Y =				
95		95-1	95-2	95-3	95-4
96	4-COOH	96-1	96-2	96-3	96-4
97		97-1	97-2	97-3	97-4
98		98-1	98-2	98-3	98-4
99		99-1	99-2	99-3	99-4
100		100-1	100-2	100-3	100-4

[0168]

[表17]

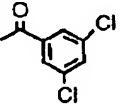
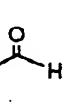
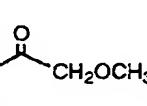
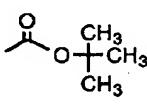
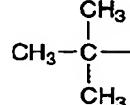
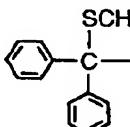
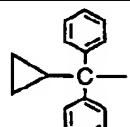
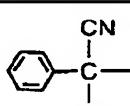
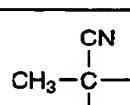
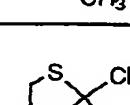


	X =				
	Y =				
101	4-NO ₂	101-5	101-6	101-7	101y
102	2,4-OCH ₃	102-5	102-6	102-7	102y
103		103-5	103-6	103-7	103y
	X =				
104	4-NHCONH-C≡N-SC ₄ H ₉	104-8	104-9	104w'	104x
105		105-8	105-9	105w'	105x

【0169】

【表18】

Y—NH NH—X

	X =				
Y =					
106		106-10	106a	106m	106y
107		107-10	107a	107m	107y
108		108-10	108a	108m	108y
109		109-10	109a	109m	109y
110		110-10	110a	110m	110y
111		111-10	111a	111m	111y

【0170】

【表19】

$$Y-NH-NH-X$$

	X =	<chem>Clc1cc(C#N)c(Cl)cc1</chem>	<chem>C(c1ccccc1)c2ccccc2</chem>	<chem>CC(C)(C)C#N</chem>	<chem>CS(=O)(=O)c1ccccc1</chem>
	Y =				
112	<chem>NCc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	112-11	112-12	112-13	112-14
113	<chem>C(c1ccccc1)c2ccccc2</chem>	113-11	113-12	113-13	113-14
114	<chem>CC(C)(C)C#N</chem>	114-11	114-12	114-13	114-14
115	<chem>CC(C)(C)C(=O)NCC3=CC=C(C=C3)C</chem>	115-11	115-12	115-13	115-14
116	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc([N+]([O-])=O)cc1</chem>	116-11	116-12	116-13	116-14
117	<chem>CC(C)(C)Sc1ccccc1</chem>	117-11	117-12	117-13	117-14

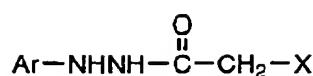
〔0 1 7 1〕

【表20】

118	
119	
120	
121	
122	
123	

【0172】

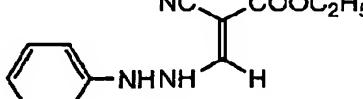
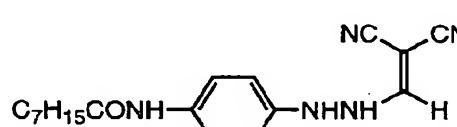
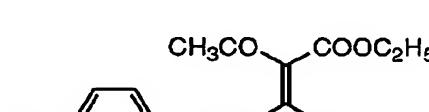
【表21】



	Ar=	X=	-OH	-SH	—NHCOCF ₃	-NHSO ₂ CH ₃	-NHSO ₂ ph	-N(CH ₃) ₂
124			124a	124b	124c	124d	124e	124f
125			125a	125b	125c	125d	125e	125f
126			126a	126b	126c	126d	126e	126f
127			127a	127b	127c	127d	127e	127f
128	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SCH}_2\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_5-$		128a	128b	128c	128d	128e	128f
129			129a	129b	129c	129d	129e	129f
130			130a	130b	130c	130d	130e	130f
131			131a	131b	131c	131d	131e	131f
132			132a	132b	132c	132d	132e	132f
133			133a	133b	133c	133d	133e	133f
134			134a	134b	134c	134d	134e	134f

【0173】

【表22】

135	
136	
137	

【0174】一般式 (H) で表わされる化合物は、1種のみを用いても2種以上を併用しても良い。

【0175】本発明に用いられるヒドラジン誘導体としては、上記のものの他に、下記のヒドラジン誘導体も好ましく用いられる。(場合によっては組み合わせて用いることもできる。) 本発明に用いられるヒドラジン誘導体はまた、下記の特許に記載された種々の方法により、合成することができる。

【0176】特公平6-77138号に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3頁、4頁に記載の化合物。特公平6-93082号に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報8頁～18頁に記載の1～38の化合物。特開平6-230497号に記載の一般式

(4)、一般式(5)および一般式(6)で表される化合物で、具体的には同公報25頁、26頁に記載の化合物4-1～化合物4-10、28頁～36頁に記載の化合物5-1～5-42、および39頁、40頁に記載の化合物6-1～化合物6-7。特開平6-289520号に記載の一般式(1)および一般式(2)で表される化合物で、具体的には同公報5頁～7頁に記載の化合物1-1)～1-17)および2-1)。特開平6-313936号に記載の(化2)および(化3)で表される化合物で、具体的には同公報6頁～19頁に記載の化合物。特開平6-313951号に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3頁～5頁に記載の化合物。特開平7-5610号に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報5頁～10頁に記載の化合物I-1～I-38。特開平7-77783号に記載の一般式(II)で表される化合物

物で、具体的には同公報 10 頁～27 頁に記載の化合物 II-1～II-102。特開平7-104426号に記載の一般式 (H) および一般式 (Ha) で表される化合物で、具体的には同公報 8 頁～15 頁に記載の化合物 H-1～H-44。特願平7-191007号に記載の、ヒドラジン基の近傍にアニオン性基またはヒドラジンの水素原子と分子内水素結合を形成するノニオン性基を有することを特徴とする化合物で、特に一般式 (A)，一般式 (B)，一般式 (C)，一般式 (D)，一般式 (E)，一般式 (F) で表される化合物で、具体的には同明細書に記載の化合物 N-1～N-30。特願平7-191007号に記載の一般式 (1) で表される化合物で、具体的には同明細書に記載の化合物 D-1～D-55。

【0177】さらに1991年3月22日発行の「公知技術(1~207頁)」(アズテック社刊)の25頁から34頁に記載の種々のヒドラジン誘導体。特開昭62-86354号(6頁~7頁)の化合物D-2およびD-39。

40 【0178】本発明のヒドラジン系造核剤は、水または適當な有機溶媒、例えばアルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブなどに溶解して用いることができる。

【0179】また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクロレジルフォスフェート、グリセリルトリニアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作

製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、ヒドラジン誘導体の粉末を適当な溶媒中にポールミル、コロイドミルあるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0180】本発明のヒドラジン造核剤は、支持体に対して画像形成層側の層、すなわち画像形成層あるいは他のバインダー層との層に添加してもよいが、画像形成層あるいはそれに隣接するバインダー層に添加することが好ましい。

【0181】本発明の造核剤添加量は、ハロゲン化銀1モルに対し $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}$ モルがより好ましく、 $2 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}$ モルが最も好ましい。

【0182】また、本発明は超硬調画像形成のために、前記の超硬調化剤とともに硬調化促進剤を併用することができる。例えば、米国特許第5, 545, 505号に記載のアミン化合物、具体的にはAM1～AM5、同5, 545, 507号に記載のヒドロキサム酸類、具体的にはHA-1～HA-11、同5, 545, 507号に記載のアクリロニトリル類、具体的にはCN-1～CN-13、同5, 558, 983号に記載のヒドラジン化合物、具体的にはCA-1～CA-6、日本特許特願平8-132836号に記載のオニューム塩類、具体的にはA-1～A-42、B-1～B-27、C-1～C-14などを用いることができる。

【0183】前記の超硬調化剤、および硬調化促進剤の合成方法、添加方法、添加量等は、それぞれの前記引用特許に記載されているように用いることができる。

【0184】本発明における増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので有ればいかなるものでも良い。増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。本発明に使用される有用な増感色素は例えばRESEARCH Disclosure Item 76431 V-A項(1978年12月p. 23)、同Item 831X項(1979年8月p. 437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種レーザーイメージヤー、スキャナー、イメージセッターや製版カメラの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。

【0185】赤色光への分光増感の例としては、He-Neレーザー、赤色半導体レーザーやLEDなどのいわゆる赤色光源に対しては、特開昭54-18726号に記載のI-1からI-38の化合物、特開平6-75322号に記載のI-1からI-35の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物、特公昭55-39818号に記載の色素1から20、特開昭62-284343号に記載のI-1からI-37の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物などが有利に選択される。

【0186】750～1400 nmの波長領域の半導体レーザー光源に対しては、シアニン、メロシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキソノール、ヘミオキソノールおよびキサンテン色素を含む種々の既知の色素により、スペクトル的に有利に増感させることができる。有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核およびイミダゾール核などの塩基性核を有するシアニン色素である。有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロノニトリル核およびピラゾロン核などの酸性核も含む。上記のシアニンおよびメロシアニン色素において、イミノ基またはカルボキシル基を有するものが特に効果的である。例えば、米国特許3, 761, 279号、同3, 719, 495号、同3, 877, 943号、英国特許1, 466, 201号、同1, 469, 117号、同1, 422, 057号、特公平3-10391号、同6-52387号、特開平5-341432号、同6-194781号、同6-301141号に記載されたような既知の色素から適当に選択してよい。

【0187】本発明に用いられる色素の構造として特に好ましいものは、チオエーテル結合含有置換基を有するシアニン色素(例としては特開昭62-58239号、同3-138638号、同3-138642号、同4-255840号、同5-72659号、同5-72661号、同6-222491号、同2-230506号、同6-258757号、同6-317868号、同6-324425号、特表平7-500926号、米国特許5, 541, 054号に記載された色素)、カルボン酸基を有する色素(例としては特開平3-163440号、6-30114号、米国特許5, 441, 899号に記載された色素)、メロシアニン色素、多核メロシアニン色素や多核シアニン色素(特開昭47-6329号、同49-105524号、同51-127719号、同52-80829号、同54-61517号、同59-214846号、同60-6750号、同63-159841号、特開平6-35109号、同6-59381号、同7-146537号、同7-146537号、特表平55-50111号、英国特許1, 467, 638号、米国特許5, 281, 515号に記載された色素)が挙げられる。

【0188】また、J-bandを形成する色素として米国特許5, 510, 236号、同3, 871, 887号の実施例5記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号が開示されており、本発明に好ましく用いることができる。

【0189】これらの増感色素は単独に用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せおよび強色増感を示す物質はResearch Disclosure 17643(1978年12月発行)第23頁IVのJ項、あるいは特公昭49-25500号、同43-4933号、

特開昭59-19032号、同59-192242号等に記載されている。

【0190】本発明に用いられる増感色素は2種以上を併用してもよい。増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加させるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセロソルブ、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、NNジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

【0191】また、米国特許3,469,987号明細書等に開示されているように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、この溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23389号、同44-27555号、同57-22091号等に開示されているように、色素を酸に溶解し、この溶液を乳剤中に添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液として乳剤中へ添加する方法、米国特許3,822,135号、同4,006,025号明細書等に開示されているように界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中に添加する方法、特開昭53-102733号、同58-105141号に開示されているように親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中に添加する方法、特開昭51-74624号に開示されているように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、この溶液を乳剤中へ添加する方法を用いることもできる。また、溶解に超音波を用いることもできる。

【0192】本発明に用いる増感色素を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用であることが認められている乳剤調製のいかなる工程中であってもよい。例えば米国特許2,735,766号、同3,628,960号、同4,183,756号、同4,225,666号、特開昭58-184142号、同60-196749号等の明細書に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または／および脱塩前の時期、脱塩工程中および／または脱塩後から化学熟成の開始前までの時期、特開昭58-113920号等の明細書に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後、塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならばいかなる時期、工程において添加されてもよい。また、米国特許4,225,666号、特開昭58-7629号等の明細書に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせて、例えば粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加してもよく、分割して添加する化合物および化合物の組み合わせの種類を変えて添加してもよい。

【0193】本発明における増感色素の使用量としては

感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、画像形成層である感光性層のハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6} \sim 1$ モルが好ましく、 $10^{-4} \sim 10^{-1}$ モルがさらに好ましい。

【0194】本発明におけるハロゲン化銀乳剤または／および有機銀塩は、カブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体によって、付加的なカブリの生成に対して更に保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許第2,131,038号および同第2,694,716号に記載のチアゾニウム塩、米国特許第2,886,437号および同第2,444,605号に記載のアザインデン、米国特許第2,728,663号に記載の水銀塩、米国特許第3,287,135号に記載のウラゾール、米国特許第3,235,652号に記載のスルホカテコール、英国特許第623,448号に記載のオキシム、ニトロン、ニトロインダゾール、米国特許第2,839,405号に記載の多価金属塩、米国特許第3,220,839号に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第2,566,263号および同第2,597,915号に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許第4,108,665号および同第4,442,202号に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第4,128,557号および同第4,137,079号、第4,138,365号および同第4,459,350号に記載のトリアジンならびに米国特許第4,411,985号に記載のリン化合物などがある。

【0195】本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化物であり、例えば、特開昭50-119624号、同50-120328号、同51-121332号、同54-58022号、同56-70543号、同56-99335号、同59-90842号、同61-129642号、同62-129845号、特開平6-208191号、同7-5621号、同7-2781号、同8-15809号、米国特許第5340712号、同5369000号、同5464737号に開示されているような化合物が挙げられる。

【0196】本発明のカブリ防止剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0197】本発明を実施するために必要ではないが、画像形成層にカブリ防止剤として水銀(II)塩を加えることが有利なことがある。この目的に好ましい水銀(II)塩は、酢酸水銀および臭化水銀である。本発明に使用する水銀の添加量としては、塗布された銀1モル当たり好ましくは $1n\text{モル} \sim 1m\text{モル}$ 、さらに好ましくは $10n\text{モル} \sim 100\mu\text{m}\text{モル}$ の範囲である。

【0198】本発明の熱現像画像記録材料は高感度化やカブリ防止を目的として安息香酸類を含有しても良い。本発明の安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体でもよいが、好ましい構造の例としては、米国特許4,784,939

号、同4,152,160号、特願平8-151242号、同8-151241号、同8-98051号などに記載の化合物が挙げられる。本発明の安息香酸類は画像記録材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層等の画像形成層を有する面の層に添加することが好ましく、画像形成層である有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。本発明の安息香酸類の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。本発明の安息香酸類の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。本発明の安息香酸類の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり $1\mu\text{モル}$ 以上2モル以下が好ましく、1mモル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

【0199】本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカブト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

【0200】本発明にメルカブト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでも良いが、Ar-SM、Ar-S-S-Arで表されるものが好ましい。式中、Mは水素原子またはアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンイウムもしくはテルリウム原子を有する芳香環基または縮合芳香環基である。好ましくは、これらの基中の複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフスイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフスオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリノンである。この複素芳香環は、例えば、ハロゲン(例えば、BrおよびCl)、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)およびアルコキシ(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)からなる置換基群から選択されるものをしてよい。メルカブト置換複素芳香族化合物としては、2-メルカブトベンズイミダゾール、2-メルカブトベンズオキサゾール、2-メルカブトベンゾチアゾール、2-メルカブト-5-メチルベンズイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカブトベンゾチアゾール、2,2'-ジチオビス-ベンゾチアゾール、3-メルカブト-1,2,4-トリアゾール、4,5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカブトイミダゾール、1-エチル-2-メルカブトベンズイミダゾール、2-メルカブトキノリン、8-メルカブトプリン、2-メ

ルカブト-4(3H)-キナゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカブトピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカブト-1,3,4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカブト-1,2,4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカブトピリミジン、2-メルカブトピリミジン、4,6-ジアミノ-2-メルカブトピリミジン、2-メルカブト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカブト-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール、2-メルカブト-4-フェニルオキサゾールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0201】これらのメルカブト化合物の添加量としては画像形成層である乳剤層中に銀1モル当たり0.0001~1.0モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは、銀の1モル当たり0.001~0.3モルの量である。

【0202】本発明における感光性層等の画像形成層には、可塑剤および潤滑剤として多価アルコール(例えば、米国特許第2,960,404号に記載された種類のグリセリンおよびジオール)、米国特許第2,588,765号および同第3,121,060号に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許第955,061号に記載のシリコーン樹脂などを用いることができる。

【0203】本発明の熱現像写真用乳剤は、支持体上に一またはそれ以上の層に含有される。一層の構成は有機銀塩、ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー、ならびに色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第1乳剤層(通常は支持体に隣接した層)中に有機銀塩およびハロゲン化銀を含み、第2層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む单一乳剤層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように单一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各乳剤層(感光性層)の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0204】本発明の画像形成層である感光性層には色調改良、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。本発明の感光性層に用いる染料および顔料はいかなるものでもよいが、例えばカラーリンデックス記載の顔料や染料があり、具体的にはピラゾロアゾール染料、アントラキノン染料、アゾ染料、アゾメチレン染料、オキソノール染料、カルボシアニン染料、スチリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料、インドフェノール染料、フタロシアニンをはじめとする有機顔料、無機顔料などが挙げられる。本

発明に用いられる好ましい染料としてはアントラキノン染料(例えば特開平5-341441号記載の化合物1~9、特開平5-165147号記載の化合物3-6~18および3-23~38など)、アゾメチン染料(特開平5-341441号記載の化合物17~47など)、インドアニリン染料(例えば特開平5-289227号記載の化合物11~19、特開平5-341441号記載の化合物47、特開平5-165147号記載の化合物2-10~11など)およびアゾ染料(特開平5-341441号記載の化合物10~16)が挙げられる。これらの染料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でも良い。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に感材1m²当たり1μg以上1g以下の範囲で用いることが好ましい。

【0205】本発明においてはアンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層は所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5以上2以下の露光波長の吸収であり、かつ処理後の可視領域においての吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。

【0206】本発明でハレーション防止染料を使用する場合、こうした染料は波長範囲で目的の吸収を有し、処理後に可視領域での吸収が充分少なく、上記アンチハレーション層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でも良い。例えば以下に挙げるものが開示されているが本発明はこれに限定されるものではない。単独の染料としては特開昭59-56458号、特開平2-216140号、同7-13295号、同7-11432号、米国特許5,380,635号記載、特開平2-68539号公報第13頁左下欄1行目から同14頁左下欄9行目、同3-24539号公報第14頁左下欄から同16頁右下欄記載の化合物があり、処理で消色する染料としては特開昭52-139136号、同53-132334号、同56-501480号、同57-16060号、同57-68831号、同57-101835号、同59-182436号、特開平7-36145号、同7-199409号、特公昭48-33692号、同50-16648号、特公平2-41734号、米国特許4,088,497号、同4,283,487号、同4,548,896号、同5,187,049号がある。

【0207】本発明における熱現像画像記録材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層のような画像形成層を有し、他方の側にバック層(バックキング層)を有する、いわゆる片面画像記録材料であることが好ましい。

【0208】本発明においてバック層は、所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5以上2以下の吸収であり、かつ処理後の可視領域においての吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。また、バック層に用いるハレーション防止染料の例としては前述の

アンチハレーション層と同じである。

【0209】米国特許第4,460,681号および同第4,374,921号に示されるような裏面抵抗性加熱層(backside resistive heating layer)を感光性熱現像写真画像系に使用することもできる。

【0210】本発明の画像形成層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としては、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などに記載されているポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などに記載されているエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などに記載されているビニルスルホン系化合物類などが用いられる。

【0211】本発明の熱現像画像記録材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージサイズに露光した熱現像画像記録材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80~250°Cであり、さらに好ましくは100~140°Cである。現像時間としては1~180秒が好ましく、10~90秒がさらに好ましい。

【0212】本発明の熱現像画像記録材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。

【0213】本発明の熱現像画像記録材料は露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生しやすい傾向にある。この干渉縞発生防止技術としては、特開平5-113548号などに開示されているレーザー光を画像記録材料に対して斜めに入光させる技術や、W095/31754号などに開示されているマルチモードレーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることが好ましい。

【0214】本発明の熱現像画像記録材料を露光するにはSPIE vol. 169 Laser Printing 116-128頁(1979)、特開平4-51043号、W095/31754号などに開示されているようにレーザー光が重なるように露光し、走査線が見えないようにすることができる。

【0215】本発明の熱現像画像記録材料の熱現像処理に用いられる熱現像機の一構成例を図1に示す。図1は、熱現像機の側面図を示したものである。内部に加熱手段の熱源として、ハロゲンランプ1を収容した円筒状のヒートドラム2の周面に複数個の送りローラ3に懸架された搬送用のエンドレスベルト4が圧接され、エンドレスベルト4とヒートドラム2との間に熱現像画像記録材料5が挟まれて搬送される。搬送される間に熱現像画像記録材料5は、現像温度まで加熱され、熱現像が行われる。

【0216】ヒートドラム2とエンドレスベルト4の間から熱現像画像記録材料5が送り出される出口6付近に、ヒートドラム2の周面の湾曲から開放された熱現像画像記録材料5を平面状に矯正する矯正ガイド板7が設

けられている。この矯正ガイド板7近辺において、熱現像画像記録材料5の温度が90°C以下にならないように雰囲気温度を調整してある。

【0217】出口6の下流には、熱現像画像記録材料5を送る1対の送りローラ8が設置され、その下流にローラ対8に隣接して、熱現像画像記録材料5を平面状に維持した状態で案内する1対の平面ガイド板9が設置され、さらにその下流には平面ガイド板9に隣接してもう1対の送りローラ10が設置されている。この平面ガイド板9は熱現像画像記録材料5がその間を搬送されている間に熱現像画像記録材料5が冷却されるだけの長さを有している。すなわち、その間に熱現像画像記録材料5の温度が30°C以下になるまで冷却される。この冷却手段として、冷却ファン11が設置されている。

【0218】以上、図示例に従って説明したが、これに限らず、本発明に用いられる熱現像機は種々の構成のものであってよい。

【0219】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明

(2) 下塗り層 (a)

ポリマーラテックス-1

スチレン/ブタジエン/ヒドロキシエチルメタクリレート/ジビニルベンゼン=	
67/30/2.5/0.5 (重量%) : $T_g = 20^\circ\text{C}$	160 ng/m ²
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ- α -トリアジン	4 ng/m ²
マット剤 (ポリスチレン、平均粒径2.4 μm)	3 ng/m ²

下塗り層 (b)

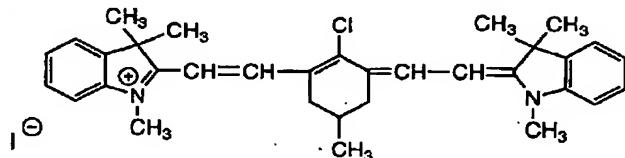
アルカリ処理ゼラチン

(Ca ⁺⁺ 含量30 ppm、ゼリー強度230 g)	50 ng/m ²
化合物-1 (下記)	10 ng/m ²

【0222】

化合物-1

30 【化3】



【0223】

(3) 導電層 (25°C 25% RHでの表面抵抗率10⁹ Ω)

ジュリマーET-410 (日本純薬(株)製) : $T_g = 52^\circ\text{C}$	38 ng/m ²
SnO ₂ /Sb (9/1重量比、平均粒子径0.25 μm)	120 ng/m ²
マット剤 (ポリメチルメタクリレート、平均粒子径5 μm)	7 ng/m ²
デナコールEX-614B (ナガセ化成工業(株)製)	13 ng/m ²

【0224】

(4) 保護層 (バック面)

ケミパールS-120 (三井石油化学(株)製) : $T_g = 77^\circ\text{C}$	500 ng/m ²
スノーテックス-C (日産化学(株)製)	40 ng/m ²
デナコールEX-614B (ナガセ化成工業(株)製)	30 ng/m ²

支持体の両面に下塗り層(a)と下塗り層(b)を順次塗布し、それぞれ180°C、4分間乾燥した。ついで、下塗り層(a)と下塗り層(b)を塗布した上の方の

面に導電層と保護層を順次塗布し、それぞれ180°C、4分間乾燥してバック層/下塗り層のついたPET支持体を作成した。

する。

実施例-1

(1) 支持体の作成

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従いIV=0.66(フェノール/テトラクロロエタン=6/4(重量比)中25°Cで測定)のPETを得た。これをペレット化した後130°Cで4時間乾燥した後、300°Cで溶融後T型ダイから押し出した後急冷し、熱固定後の膜厚が120 μmになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

【0220】これを周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110°C、130°Cであった。この後、240°Cで20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4.8 kg/cm²で巻き取った。このようにして、幅2.4m、長さ3500m、厚み120 μmのロールを得た。

【0221】

【0225】(5) 搬送熱処理

(5-1) 热处理

バック層／下塗り層のついたP E T支持体を表23に記載の温度、張力に設定した全長200mの熱処理ゾーンを搬送速度20m／分で搬送した。

(5-2) 後熟処理

上記熱処理に引き続き、表23に記載の温度、張力で後熱処理を行い巻き取った。この時の巻き取り張力は10 kg/cm²であった。

[0226]

【表2.3】

23

パック層／下塗り層 ついた支持体 No.	張力 kg/cm ²	熱処理 温度 °C	後熱処理 時間 秒	後熱処理 温度 °C	熱処理後の120°C 30秒での寸法 変化率 %		熱現象後のフィルム ペコ発生の有無
					MD 方向	TD 方向	
1		熱処理なし			-0.150	0.800	有
2	3	130	15	40	-0.005	0.015	無
3	5	130	15	40	-0.008	0.019	無
4	7	130	15	40	-0.010	0.025	無
5	10	130	15	40	-0.025	0.035	無
6	3	160	15	40	-0.005	0.014	無
7	3	200	15	40	-0.003	0.010	無
8	3	220	15	40	-0.030	0.025	無

【0227】次に下塗り層の上に下記画像形成層および保護層を順次塗布し、それぞれ65℃3分間乾燥して表24に示す熱現像画像記録材料の試料を得た。

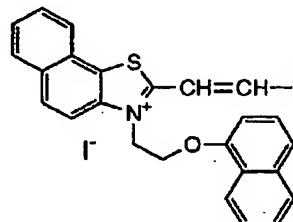
【0228】(6) 画像形成層

(ハロゲン化銀粒子の調製) 水 700 ml にフタル化ゼラチン 1.1 g および臭化カリウム 3.0 mg、チオスルホン酸ナトリウム 1.0 mg を溶解して温度 35 °C にて pH を 5.0 に合わせた後、硝酸銀 1.8. 6 g を含む水溶液 15.9 ml と臭化カリウムを 1 モル / リットルで含む水溶液を pAg

7. 7 に保ちながらコントロールダブルジェット法で
6. 5 分間かけて添加した。ついで、硝酸銀 5.5. 4 g
を含む水溶液 4.76 ml と臭化カリウムを 1 モル／リット
ルで含むハロゲン塩水溶液 pAg 7.7 に保ちながらコン
トロールダブルジェット法で 30 分間かけて添加した
後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-
テトラザインデン 1 g を添加し、さらに pH を下げて凝
集沈降させ脱塩処理をした。その後、フェノキシエタノ
ール 0.1 g を加え、pH 5.9, pAg 8.2 に調整し臭

化銀粒子（平均サイズ0.12μm、投影面積直径変動係数8%、(100)面比率88%の立方体粒子）の調製を終えた。

【0229】こうして得たハロゲン化銀粒子を60℃に昇温して銀1モル当たりチオスルホン酸ナトリウム8.5×10⁻⁴モルを添加し、120分間熟成した後40℃に急冷したのち、1×10⁻⁵モルの色素S-1、5×1色素S-1



【0231】（有機酸銀分散物の調製）ステアリン酸4.4g、ベヘン酸39.4g、蒸留水770mlを90℃で攪拌しながら1N-NaOH水溶液103mlを添加し240分反応させ、75℃に降温した。次いで、硝酸銀1.9.2gの水溶液112.5mlを45秒かけて添加し、そのまま20分間放置し、30℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾水の伝導度が30μS/cmになるまで水洗した。こうして得た固形分にヒドロキシプロピルメチルセルロース10w%水溶液100gを添加し、さらに総重量270gとなるように水を加えたのち、自動乳鉢にて素分散し有機酸銀粗分散物を得た。この有機酸銀粗分散物をナノマイザー（ナノマイザ（株）製）を用い衝突時の圧力1000kg/cm²で分散し有機酸銀分散物を得た。こうして得た有機酸銀分散物に含まれる有機酸銀粒子は平均短径0.04μm、平均長径0.8μm、変動係数30%の針状粒子であった。

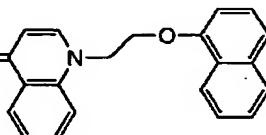
【0232】（還元剤分散物の調製）1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン100gとヒドロキシプロピルセルロース50gに水850gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ840gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4Gサンドグラインダーミル：アイメックス（株）製）にて5時間分散し還元剤分散物を得た。

【0233】（有機ポリハロゲン化物分散物の調製）トリプロモメチルフェニルスルホン50gとヒドロキシプロピルメチルセルロース10gに水940gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5nmのジルコニアビーズ840gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4Gサンドグラインダーミル：アイメックス（株）製）にて5時間分散し有機ポリハロゲ

0.5モルの2-メルカブト-5-メチルベンゾイミダゾールおよび5×10⁻⁵モルのN-メチル-N'-13-(メルカブトテトラゾリル)フェニルウレアを添加し30℃に急冷してハロゲン化銀乳剤を得た。

【0230】

【化4】



ン化物分散物を得た。

【0234】（画像形成層塗布液の調製）上記で得た有機酸銀分散物100g、還元剤分散物20g、有機ポリハロゲン化物分散物15g、LACSTAR3307（大日本

20 インキ化学工業（株）製；SBRラテックス；Tg 13℃）49w% 40g、MP-203（クラレ（株）製；ポリビニルアルコール）10w%水溶液20g、ハロゲン化乳剤20g、ヒドロキシプロピルセルロース10gを添加し、さらにメタノール溶液8ml、さらに水100gを加えてよく混合し画像形成層塗布液を調製した。

【0235】この塗布液を塗布銀量1.5g/m²、ポリマーラテックスの固形分の塗布量が5.7g/m²になるように塗布した。

【0236】（7）保護層A

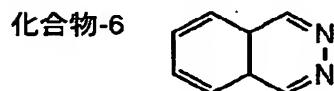
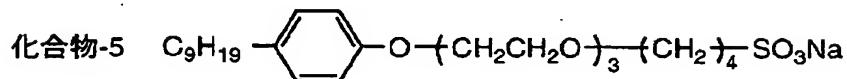
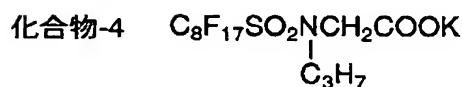
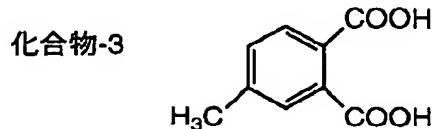
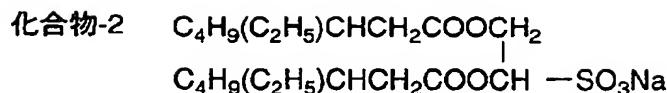
30 （保護層塗布液の調製）40w%のポリマーラテックス（メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/メタアクリル酸=59/9/26/5/1の共重合体；Tg 47℃）500gに、H₂O 262gを加え、造膜助剤として、ベンジルアルコール14g、下記化合物-2 2.5g、セロゾール524（中京油脂

（株）製）3.6g、下記化合物-3 12g、下記化合物-4 1g、下記化合物-5 2g、下記化合物-6 7.5g、マット剤として、平均粒径3μmのポリメチルメタクリレート微粒子3.4gを順次加えて、さらにH₂Oを加えて、1000gとし、粘度5cp（25℃）、pH=3.4（25℃）の塗布液を調製した。

【0237】この塗布液をポリマーラテックスの固形分が2g/m²になるように塗布した。

【0238】

【化5】



【0239】(比較保護層B塗布液の調製)アルカリ処理ゼラチン(Ca⁺⁺含量0.06ppm ゼリー強度260g)の粉末200gにH₂O1800gを加え、50℃に加温して溶解した後、40℃に降温した。次に、前記ポリマーラテックス保護層塗布液と同様に、セロゾール524、化合物-2～6、マット剤を加え、さらにH₂Oを加えて3000gとし、粘度15cp(40℃)、pH=4.0の塗布液を調製した。この塗布液をゼラチン塗布量が2g/m²になるように塗布した。

【0240】得られた試料について、下記に示す方法にて、熱現像後の皺(シワ)の発生および熱現像処理に伴う寸法変化率を測定した。その結果を表24に示す。

【0241】なお、上記におけるTgは示差走査熱量測定法(DSC)によって求めたものである。また各試料のベック平滑度は、乳剤面で1500秒であり、パック面で350秒であった。

【0242】1) 热現像後の皺(シワ)の発生テスト方法

図1に示す熱現像機を用いて、現像温度110、115、120℃と、現像時間10、20、30秒の組合せの各現像条件で試料(サイズ60cm×75cm)を熱現像

処理し、処理後の試料の皺(シワ)の発生の有無を目視で観察した。いずれの現像条件においても皺(シワ)の発生がみられないものを「無」、いずれかの現像条件で皺(シワ)の発生がみられる場合は「有」とした。

【0243】なお、図1のドラム式熱現像機は、ランプの配光を最適化し、幅方向の温度精度を±1℃で行った。

【0244】2) 热現像処理に伴う寸法変化率の測定法
 全面を曝露した処理前の試料(サイズ5cm×25cm)に200mmの間隔を置いて、直径8mmの穴を2個開け、1/1000mm精度のピングージを用いて、2個の穴の間隔を正確に測定した。このときの寸法をX(単位mm)とする。ついで、図1の熱現像機を用いて、120℃30秒の現像条件で熱現像処理した後、10分後の寸法をピングージにて測定した。このときの寸法をY(単位mm)とする。

【0245】寸法変化率(%) = [(Y-X)/200] × 100
 の値で評価した。

【0246】

【表24】

表24

試料番号	バック層／下塗り層の ついた支持体 No.	画像形成層を有する側の 保護層(バインダー種)	シワの発生	寸法変化率(%)	
				MD*	TD*
1(比較例)	1	B(ゼラチン)	有	-0.165	0.750
2	1	A(ポリマーラテックス)	無	-0.150	0.750
3(比較例)	2	B(ゼラチン)	有	-0.010	0.007
4	2	A(ポリマーラテックス)	無	-0.008	0.015
5(比較例)	3	B(ゼラチン)	有	-0.015	0.010
6	3	A(ポリマーラテックス)	無	-0.008	0.019
7(比較例)	4	B(ゼラチン)	有	-0.020	0.020
8	4	A(ポリマーラテックス)	無	-0.010	0.025
9(比較例)	5	B(ゼラチン)	有	-0.034	0.029
10	5	A(ポリマーラテックス)	無	-0.025	0.038
11(比較例)	6	B(ゼラチン)	有	-0.017	0.007
12	6	A(ポリマーラテックス)	無	-0.005	0.014
13(比較例)	7	B(ゼラチン)	有	-0.014	0.002
14	7	A(ポリマーラテックス)	無	-0.003	0.010
15(比較例)	8	B(ゼラチン)	有	-0.039	0.018
16	8	A(ポリマーラテックス)	無	-0.030	0.024

* MD:Machine Direction (綫方向) TD:Transverse Direction (横方向)

【0247】表24から明らかなように、本発明の試料は、熱現像処理時のシワの発生がなく、本発明の好ましい熱処理を施した支持体を用いた場合、熱現像処理に伴う寸法変化が著しく小さいことがわかる。

【0248】実施例-2

実施例-1の試料番号2、14の(3)導電層および(4)保護層(バック面)のポリマーラテックスであるジュリマーET-410およびケミパールS-120を30アルカリ処理ゼラチン(Ca⁺⁺含有30ppm)ゼリー強

表25

度230g)に替え、架橋剤のデナコールEX-614Bを2、4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-5-トリアジン(2wt%対ゼラチン)に替えて、実施例-1の試料番号2、14と同様にして試料を作成した。

【0249】この試料について、実施例-1と同様に熱現像時のシワの発生および熱現像処理に伴う寸法変化の評価を行った。その結果を表25に示す。

【0250】

【表25】

試料番号	搬送熱処理				導電層および保護層 のバインダー	シワの発生	寸法変化率(%)			
	熱処理		後熟処理				MD	TD		
	張力 (kg/cm ²)	温度 (°C)	時間 (秒)	温度 °C						
17(比較例)	—	—	—	—	ゼラチン	有	-0.160	0.748		
2	—	—	—	—	ポリマーラテックス	無	-0.150	0.750		
18(比較例)	3	200	15	40	ゼラチン	有	-0.010	0.008		
14	3	200	15	40	ポリマーラテックス	無	-0.003	0.010		

【0251】表25から明らかなように本発明の試料は、熱現像時のシワの発生がなく、本発明の好ましい熱処理を施した支持体を用いた場合、熱現像処理に伴う寸法変化が著しく小さいことがわかる。

【0252】実施例-3

実施例-1の試料番号14の画像形成層を有する側の保護層Aのポリマーラテックスの同量を下記のポリマーラテックスに替えて、試料を作成した。()内は、DS

50 C測定によるT_g値を示す。

【0253】

- (イ) VONCORT R3370 (25°C) [大日本インキ化学(株)製]
- (ロ) VONCORT 4280 (15°C) [大日本インキ化学(株)製]
- (ハ) VONCORT 2830 (38°C) [大日本インキ化学(株)製]

- (ニ) HYDRAN AP-10 (37℃) [大日本インキ化学(株) 製]
 (ホ) HYDRAN AP-40 (55℃) [大日本インキ化学(株) 製]
 (ヘ) Nipol Lx857x2 (37℃) [日本ゼオン(株) 製]
 (ト) Nipol G567 (17℃) [日本ゼオン(株) 製]
 (チ) LACSTAR 3307B (13℃) [大日本インキ化学(株) 製]
 (リ) アロン-DE5071 (36℃) [東亜合成(株) 製]
 (ヌ) VONDIC 1320NS (53℃) [大日本インキ化学(株) 製]
 (ル) メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシリクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸=59/10/23/5/3 [数値はwt%] (53℃)
- 【0254】得られた試料について、実施例-1と同様に熱現像処理による「シワの発生」および「寸法変化」を評価した結果、シワの発生がなく、熱現像処理に伴う

寸法変化率は、MD=0.002~0.004%、TD=0.009~0.011%で著しく小さかった。

【0255】また、ヒートドラムとの接着性(熱現像処理後のヒートドラムからの試料の剥れ易さ)、塗布膜の強度(引張強度)の点でTgが25℃以上のポリマーラテックスが良好であった。

【0256】実施例-4

実施例-1の試料番号14の画像形成層のポリマーラテックスのLACSTAR 3307Bの同量を表26に示すSBRラテックスに替えて、下記に示す写真性の評価を行った。なお、表26中の試料番号23は実施例-1の試料番号14と同じものである。

【0257】(写真性の評価)得られた試料を780nmにピークを有する干渉フィルムおよびステップウェッジを介して、発光時間10⁻⁶秒のキセノンフラッシュで露光した後、実施例-1の熱現像機を用いて、115℃20秒の現像条件で処理し、得られた画像の最高濃度(D_{max})および最低濃度(D_{min})をマクベス濃度計にて測定した。得られた結果を表26に示す。

【0258】

【表26】

表26

試料番号	画像形成層のポリマーラテックス種	T _g [*] (℃)	ゲル分率** (wt%)	D _{min}	D _{max}
19	Nipol Lx110 [日本ゼオン(株)製]	-52	89	0.50	3.9
20	Nipol Lx435 [日本ゼオン(株)製]	-19	53	0.15	3.7
21	LACSTAR 7132C[大日本インキ化学(株)製]	2	89	0.08	3.8
22	Nipol Lx430 [日本ゼオン(株)製]	4	84	0.09	3.9
23(=14)	LACSTAR 3307B [大日本インキ化学(株)製]	13	73	0.07	3.9
24	Nipol Lx416 [日本ゼオン(株)製]	47	73	0.09	2.0
25	LQ-618-1 [大日本インキ化学(株)製]	40	32	0.09	3.9
26	Nipol Lx2507 [日本ゼオン(株)製]	53	20	0.40	3.5

* DSCによる測定値

** 乾燥温度70℃で造膜し、25℃のテトラヒドロフランに24時間浸漬後の不溶解物を定量し求めた。

ゲル分率(wt%) = (不溶解物の重量(g) / ポリマーラテックス膜の重量(g)) × 100

【0259】表26から明らかなように、画像形成層のバインダーは、ガラス転移温度が-20℃～40℃、ゲル分率が30%～90%のポリマーラテックスがD_{max}が高く、D_{min}が低い良好な写真性を示すことがわかる。

【0260】実施例-5

- (a) エチルメタクリレートホモポリマー (-24℃)
- (b) メチルメタクリレートホモポリマー (18℃)
- (c) シクロヘキシルアクリレートホモポリマー (32℃)
- (d) HYDRAN AP-10 [大日本インキ化学(株)製] (37℃)
- (e) VONCORT 2210 [大日本インキ化学(株)製] (0℃)
- (f) スチレン/ブタジエン/ヒドロキシエチルメタクリレート/ジビニルベンゼン=67/30/2.5/0.5 [数値はwt%] (20℃)

【0262】得られた試料について、実施例-4と同様に写真性の評価をした結果、D_{max}が高く、D_{min}が低い良好な画像が得られた。

実施例-1の試料番号14の画像形成層のポリマーラテックス: LACSTAR 3307Bの同量を下記のポリマーラテックスに替えて、試料を作成した。() 内はDSC測定によるT_g値を示す。

【0261】

【0263】

【発明の効果】本発明によれば、熱現像時にシワの発生がなく、所定の熱処理を施した支持体を用いた場合熱現

像の前後で寸法変化が少ない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる熱現像機の一構成例を示す側面図である。

【符号の説明】

- 1 ハロゲンランプ
- 2 ヒートドラム
- 3 送りローラ

- 4 エンドレスベルト
- 5 熱現像画像記録材料
- 6 出口
- 7 ガイド板
- 8 送りローラ対
- 9 平面ガイド板
- 10 送りローラ対
- 11 冷却ファン

【図1】

